Arbeiten des
Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung
in Mülheim-Ruhr

Gesammelte Abhandlungen
zur
Kenntnis der Kohle

herausgegeben

von

Professor Dr. Franz Fischer
Geheimer Regierungsrat
Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr

---

Fünfter Band

(umfassend das Jahr 1920)

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1922



1353

Alle Rechte
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Druck [illegible]

Vorwort zum fünften Band

Die Ausgabe des vorliegenden Bandes hat sich seines größeren Umfanges wegen verzögert. Die Arbeiten gruppieren sich um folgende größere Gesichtspunkte:

1. Weiterer Ausbau und Veredelung der Produkte der Tieftemperaturverkokung,
2. Schaffung analytischer Methoden zur raschen und zuverlässigen Untersuchung von Brennstoffen im Hinblick auf ihre Eignung zur Gewinnung von Urteer,
3. Verarbeitung der Brennstoffe zu chemischen Produkten mit Hilfe der Druckoxydation,
4. Umwandlung der festen Brennstoffe in Öle mit Hilfe verschiedener Hydrierungsmethoden,
5. Die Entstehung und chemische Struktur der Kohle.

Außerdem enthält der Band noch eine Anzahl anderer Experimentalarbeiten, ferner eine Literaturzusammenstellung und einige Vorträge.

Ich möchte nicht verfehlen, meinen Mitarbeitern, besonders aber Herrn Dr. Wilhelm Schneider und Herrn Dr. Hans Schrader für ihre erfolgreiche Unterstützung bestens zu danken. Herrn Dr. Schneider bin ich besonders für die Inangriffnahme eines gemeinschaftlichen Registers für die ersten fünf Bände verpflichtet, welches die Benutzung der Bände erleichtern soll. Ich hoffe, daß das Register noch in diesem Jahre ausgegeben werden kann. Herrn Privatdozent Dr. Hans Schrader bin ich für seine Tätigkeit bei der Zusammenstellung des Bandes und das Lesen der Korrekturen Dank schuldig.

Mülheim-Ruhr, im Juli 1921

Franz Fischer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

C. Anhang:

I. Über den Bitumengehalt des Torfes.
(Extraktionen mit Benzol, Alkohol usw. im Soxhlet und bei höheren Temperaturen.)

Von

Wilhelm Schneider und **Albert Schellenberg.**

Versuche über die Extraktion des Torfes mit Äther, Alkohol, Petroläther, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff sind schon mehrfach aus der Literatur bekannt[1][2].

War durch diese Extraktionsergebnisse in Übereinstimmung mit den allgemeinen Ansichten über d
worden, daß der Gehalt an wachs- und harza[illegible]
je nach dem Alter und der Herkunft des Torfes gr[illegible]
kleiner war, so konnte man ferner erwarten, daß auch beim Torfe durch ein Gemisch geeigneter Lösungsmittel (z. B. Benzol-Alkohol) die Gesamtausbeute bei einer Soxhletextraktion entsprechend der Einzelwirkung der Lösungskomponenten wesentlich erhöht wurde. Letzteres Verfahren wird z. B. neuerdings von den Riebeckschen Montanwerken[3] bei der Extraktion von Braunkohlen mit Erfolg angewandt.

Auch haben bereits Holde[4] sowie Franz Fischer und M. Kleinstück[5] festgestellt, daß durch Toluol (Holde) bezw. Benzol bei höherer Temperatur (Franz Fischer und M. Kleinstück) noch größere Extraktmengen zu gewinnen sind als durch die Benzolextraktion im Soxhlet.

Diese bekannten Untersuchungsmethoden sind nun von uns zur Charakterisierung der uns zur Verfügung stehenden Torfarten

[1]) Hoering, Moornutzung und Torfverwertung, Berlin, 1915, S. 235 u f

[2]) Abh. Kohle 3, 301 (1918).

[3]) Patent d Riebeckschen Montanwerke, D R. P. 305349, Kl. 23b v. 9. 8. 16 und D R P. 325165, Kl. 23b v 25. 1 1919

[4]) Siehe Anmerkung 1

[5]) Siehe Anmerkung 2.

und zur eigenen Orientierung auf die Proben des Velener bezw. Lauchhammer Torfes[1]) aus verschiedenen Tiefen angewandt und dahin erweitert worden, daß wir den Torf bei höheren Temperaturen mit Benzol und Alkohol behandelt und zum Teil die wachsartigen und harzigen Anteile in den Extrakten bestimmt haben. Wenn nichts Besonderes erwähnt ist, wurden die Torfproben im lufttrocknen Zustande extrahiert.

A) Beschaffenheit der Torfrückstände.

Sämtliche bei der Extraktion im Soxhlet oder Autoklaven erhaltenen Torfrückstände wiesen stets noch die Holz-, Faser- usw. Struktur des Ausgangsmaterials auf, hatten jedoch ihren inneren Zusammenhalt fast vollständig verloren. Sowohl die Rückstände der Soxhlet- als auch die der Druckextraktion waren durch die Entfernung der harz- und wachsartigen Anteile mürbe und mehr oder minder leicht pulverisierbar geworden. Unterschieden sich die ersteren bis auf die etwas hellere Farbe äußerlich kaum von dem angewandten Torf, so hatten letztere ein mattes, tiefschwarzes Aussehen.

Bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade färbten jene [illegible] h-gelb, diese dagegen nicht mehr. [illegible] Alkalilösungen stets erhebliche [illegible] säuren ab und lieferten bei der trockenen Destillation Teer, Wasser und anfangs sauer, dann basisch reagierende, brennbare Gase und Dämpfe in unterschiedlichen Mengenverhaltnissen.

B) Beschaffenheit der Extrakte.

I. Soxhletextrakte.

a) Benzolextrakte.

Die Benzol-Soxhlet-Extrakte (Bitumen oder Extrakt A) bestanden aus glänzenden, beim Lauchhammer Torf mehr matten, oft etwas getrubten[2]) und dementsprechend mehr oder weniger durchsichtigen, beim Erkalten oft rissigen, spröden Massen von gelbbrauner Farbe und wachsartiger Beschaffenheit, die nach vorherigem Erweichen gegen 50° bei 70—72° zu einer dunkeln, gelbbraunen Flüssigkeit zusammenschmolzen. Wir fanden hier wie

[1]) Nähere Beschreibung dieser Torfproben vgl S. 94.

[2]) Der Extrakt des ältesten Torfes zeigte die stärkste Trubung.

und zur eigenen Orientierung auf die Proben des Velener bezw. Lauchhammer Torfes[1]) aus verschiedenen Tiefen angewandt und dahin erweitert worden, daß wir den Torf bei höheren Temperaturen mit Benzol und Alkohol behandelt und zum Teil die wachsartigen und harzigen Anteile in den Extrakten bestimmt haben. Wenn nichts Besonderes erwähnt ist, wurden die Torfproben im lufttrocknen Zustande extrahiert.

A) Beschaffenheit der Torfrückstände.

Samtliche bei der Extraktion im Soxhlet oder Autoklaven erhaltenen Torfrückstände wiesen stets noch die Holz-, Faser- usw. Struktur des Ausgangsmaterials auf, hatten jedoch ihren inneren Zusammenhalt fast vollständig verloren. Sowohl die Rückstände der Soxhlet- als auch die der Druckextraktion waren durch die Entfernung der harz- und wachsartigen Anteile mürbe und mehr oder minder leicht pulverisierbar geworden. Unterschieden sich die ersteren bis auf die etwas hellere Farbe äußerlich kaum von dem angewandten Torf, so hatten letztere ein mattes, tiefschwarzes Aussehen.

Bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade färbten jene Alkohol bezw. Benzol gelb bis rötlich-gelb, diese dagegen nicht mehr.

Beide gaben an wässrige Alkalilösungen stets erhebliche Mengen Huminsäuren ab und lieferten bei der trockenen Destillation Teer, Wasser und anfangs sauer, dann basisch reagierende, brennbare Gase und Dämpfe in unterschiedlichen Mengenverhältnissen.

B) Beschaffenheit der Extrakte.

I. Soxhletextrakte.

a) Benzolextrakte.

Die Benzol-Soxhlet-Extrakte (Bitumen oder Extrakt A) bestanden aus glänzenden, beim Lauchhammer Torf mehr matten, oft etwas getrubten[2]) und dementsprechend mehr oder weniger durchsichtigen, beim Erkalten oft rissigen, spröden Massen von gelbbrauner Farbe und wachsartiger Beschaffenheit, die nach vorherigem Erweichen gegen 50° bei 70—72° zu einer dunkeln, gelbbraunen Flussigkeit zusammenschmolzen. Wir fanden hier wie

[1]) Nähere Beschreibung dieser Torfproben vgl. S. 94.

[2]) Der Extrakt des ältesten Torfes zeigte die stärkste Trubung.

und zur eigenen Orientierung auf die Proben des Velener bezw. Lauchhammer Torfes[1]) aus verschiedenen Tiefen angewandt und dahin erweitert worden, daß wir den Torf bei höheren Temperaturen mit Benzol und Alkohol behandelt und zum Teil die wachsartigen und harzigen Anteile in den Extrakten bestimmt haben. Wenn nichts Besonderes erwähnt ist, wurden die Torfproben im lufttrocknen Zustande extrahiert.

A) Beschaffenheit der Torfrückstände.

Sämtliche bei der Extraktion im Soxhlet oder Autoklaven erhaltenen Torfrückstande wiesen stets noch die Holz-, Faser- usw. Struktur des Ausgangsmaterials auf, hatten jedoch ihren inneren Zusammenhalt fast vollständig verloren. Sowohl die Rückstände der Soxhlet- als auch die der Druckextraktion waren durch die Entfernung der harz- und wachsartigen Anteile mürbe und mehr oder minder leicht pulverisierbar geworden. Unterschieden sich die ersteren bis auf die etwas hellere Farbe äußerlich kaum von dem angewandten Torf, so hatten letztere ein mattes, tiefschwarzes Aussehen.

Bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade färbten jene Alkohol bezw. Benzol gelb bis rötlich-gelb, diese dagegen nicht mehr.

Beide gaben an wässrige Alkalilösungen stets erhebliche Mengen Huminsäuren ab und lieferten bei der trockenen Destillation Teer, Wasser und anfangs sauer, dann basisch reagierende, brennbare Gase und Dämpfe in unterschiedlichen Mengenverhältnissen.

B) Beschaffenheit der Extrakte.

I. Soxhletextrakte.

a) Benzolextrakte.

Die Benzol-Soxhlet-Extrakte (Bitumen oder Extrakt A) bestanden aus glänzenden, beim Lauchhammer Torf mehr matten, oft etwas getrübten[2]) und dementsprechend mehr oder weniger durchsichtigen, beim Erkalten oft rissigen, spröden Massen von gelbbrauner Farbe und wachsartiger Beschaffenheit, die nach vorherigem Erweichen gegen 50° bei 70—72° zu einer dunkeln, gelbbraunen Flussigkeit zusammenschmolzen. Wir fanden hier wie

[1]) Nähere Beschreibung dieser Torfproben vgl S. 94.

[2]) Der Extrakt des ältesten Torfes zeigte die starkste Trübung.

bei den Braunkohlen, daß die Extrakte schon nach ihrem äußeren Aussehen ganz verschieden beschaffen waren.

Ihre in heißem Alkohol mit gelber Farbe in geringer Menge löslichen Anteile schieden sich z. T. beim Erkalten unter Entfärbung

Tafel 1.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Benzolextraktion im Soxhletapparat.

	Bezeichnung der Torfproben	Wassergehalt %	Benzolextrakt: % berechnet a. b. 105° getr. Torf	Benzolextrakt: S. Z.[1])	Benzolextrakt: V. Z.[1])	Benzolextrakt: davon ätherlöslich bez. a. Extrakt %	Torfrückstand %	Extrakt + Rückstand %	Bemerkungen
Velener Torf	1 (lufttrocken)	13,8	2,1	—	—	—	97,4	99,5	
Velener Torf	2 (lufttrocken)	13,9	4,9	34,5	—	—	95,7	100,6	Torf mit Chloroform extrahiert. 2,9 % Extr + 98,4 % Rückst.
Velener Torf	3 (lufttrocken)	12,6	7,7	51,1	—	—			
Velener Torf	Brenntorf bei 105° getrocknet	a) 0,6 b) 2,1	3,6 3,7	— —	— —	a) 54,0[2]) b) 51,0	— —	— —	
Lauchhammer Torf	3 (lufttrocken)	12,8	5,3	—	—	—	96,0	101,3	
Lauchhammer Torf	4 (lufttrocken)	13,6	6,3	—	—	—	94,4	100,7	
Lauchhammer Torf	5 (lufttrocken)	13,6	12,2	—	—	—	88,2	100,4	
Lauchhammer Torf	5 bei 105° getrocknet: in Gegenwart von Wasser	0,2	a) 6,1 b) 6,0	73,8	202,5	—	a) 92,3 b) 94,8	a) 98,4 b) 100,8	
Lauchhammer Torf	5 bei 105° getrocknet: für sich	—	7,2	—	—	—	94,8	101,4	
Lauchhammer Torf	5 bei 105° getrocknet: nach der Extrakt. m. Alkohol	—	2,5	—	—	—	92,04	—	
	Montanwachs	—	—	ca. 35	ca. 80	—	—	—	

[1]) Die Säure- und Verseifungszahlen (S. Z. und V. Z.) wurden nach der von Holde in dem Buche „Untersuchung von Kohlenwasserstoffölen und Fetten" IV. Aufl., S. 321 angegebenen Methode ermittelt.

[2]) Bestimmung: a) 0,7 g Extrakt wurden mit 20 ccm Äther aufgekocht, b) 0,73 g wurden mit je 5 ccm Äther bei Zimmertemperatur dreimal geschüttelt.

der Lösung als gelblich-weiße Flocken ab. In Alkalien waren sie unlöslich. Nach ihren Säure- und Verseifungszahlen enthielten sie ungefähr ebensoviel freie Säuren wie das Montanwachs aus Braunkohlen, dagegen aber anscheinend wesentlich größere Mengen an Estern.

Ihre ätherlöslichen, glänzenden, milchgelben, etwas durchscheinenden Anteile waren den harzartigen Produkten zuzuzählen. Die ätherunlöslichen Rückstände bestanden aus einem graubraunen, trockenen Pulver mit dem ungefähren Schmp. 81°.

Was nun die Mengenverhältnisse anbetraf (Tafel 1), so nahm sowohl beim Velener als auch beim Lauchhammer Torf der Gehalt an benzollöslichen Extraktstoffen mit größerer Tiefe auf Kosten der Torfrückstände zu. Es hatte also, was bekanntlich im allgemeinen für alle Torfarten gilt, auch bei diesen Torfproben mit zunehmendem Alter eine Anreicherung der wachs- und harzartigen Anteile stattgefunden. Und zwar war, wie aus den Versuchen mit lufttrockenem und bei 105° getrocknetem Lauchhammer 5 hervorging, die Extraktmenge bei Verwendung von lufttrockenem Lauchhammer 5 erheblich größer als bei Verwendung des bei 105° getrockneten Torfes. Diese Tatsache konnte nicht in dem größeren Wassergehalt der lufttrockenen Probe begrundet sein; denn, als wir im Hinblick auf frühere Braunkohlen-Untersuchungen[1]), durch die ein günstiger Einfluß von Wasser auf die Soxhlet-Extraktausbeute festgestellt war, zu einer bei 105° getrockneten Torfprobe die Wassermenge hinzufügten, die sie im lufttrockenen Zustande bei 15% Feuchtigkeitsgehalt enthalten hätte, und dann extrahierten, war die Extraktausbeute annähernd ebenso groß, als wenn der getrocknete Torf ohne Wasserzusatz mit Benzol ausgezogen wurde. Es war also hier im Gegensatz zu der bei Braunkohlen gemachten Beobachtung ein Einfluß des zugefügten Wassers auf die Extraktausbeute nicht festzustellen. Demnach waren also bei dem Trocknungsvorgang des Torfes Stoffe, die vorher benzollöslich waren, in den benzolunlöslichen Zustand übergegangen.

Es ist daher anzunehmen, daß der Torf nicht erst zwischen 150—160°[2]), sondern bereits beim Trocknen bei 105° irgendwelche Veränderungen erfährt, und es liegt die Vermutung nahe, daß sich hierbei ähnliche Vorgänge abspielen, wie sie an anderer Stelle bei der Braunkohle (S. 84 u. f.) beobachtet worden sind.

[1]) Abh. Kohle 3, 319 (1918).

[2]) Hoering, l. c. S. 183.

In Anbetracht der hohen Extraktausbeute von 12% bei Lauchhammer 5 dürfte es berechtigt sein, im Widerspruch zu Hoering[1]) auf die technische Gewinnung des Torfwachses hinzuweisen, da überdies das Vorkommen von Torf mit noch höherem Bitumengehalt nicht von der Hand zu weisen ist. Vielmehr ist zu erwarten, daß eine systematische wissenschaftliche Untersuchung der vorhandenen Torflager Unterschiede zwischen den einzelnen Torfen zutage fördern wird, wie sie bei den Braunkohlen bekannt sind. Zutreffendenfalls wären dann auch beim Torf die bei der Braunkohle bekannten Verwertungen in Betracht zu ziehen, und es wäre dann nicht mehr angängig, den uns nur in begrenzten Mengen zur Verfügung stehenden wertvollen Rohstoff wahllos als Brennstoff zu verwenden.

Eine kurze Zusammenstellung (Tafel 2) der Ausbeuten an Urteer und Extrakt A zeigt, daß auch hinsichtlich des Bitumens

Tafel 2

	Urteer %	
L[2]) 3	18	5
L 4	17	6
L 5	27	12

zwischen L 3 und L 4 einerseits und L 5 andererseits ein ähnlicher Unterschied besteht, wie er bei den Teerausbeuten zu beobachten ist, und somit wie bei der Braunkohle auch beim Torf ein offenbarer Zusammenhang zwischen Bitumengehalt und Teerausbeute vorhanden ist, der noch deutlicher bei den Druckextraktionen in Erscheinung tritt.

b) Alkoholextrakte.

Die braunen, halbmatten, undurchsichtigen, spröden, in kaltem Alkohol teilweise schwer, in heißem Alkohol leicht löslichen Extrakte schmelzen im Gegensatz zu den auf dem Wasserbade einschmelzbaren Benzolextrakten von Velen 1—3 zwischen 110° und 95°, von L 5 bei 75° unter teilweiser Zersetzung und

[1]) Hoering, l. c. S. 239.

[2]) L = Lauchhammer.

bestehen aus Substanzen, die sich nur teilweise in Benzol lösen. In Alkalien sind sie zum Teil löslich. Die beim Ansäuern der dunklen alkalischen Filtrate erhaltenen huminsäureartigen Produkte bestehen aus hellbraunen, voluminösen Flocken, die unter 100° erweichen und bei etwa 150° sich zersetzen. Die benzolunlöslichen Anteile der Alkoholextrakte von Velen 1, 2, 3 bilden braune, spröde Substanzen, die sich bei 200°, bezw. 147°, bezw. 127° zersetzen. Die benzollöslichen Anteile sind nach dem Umlösen aus Benzol mehr oder weniger matt und beim älteren Torfe auch dunkler gefärbt, haben aber im übrigen die gleichen Eigenschaften wie die Benzol-Soxhlet-Auszüge.

Der größere Zersetzungsgrad des Torfes hat eine Anreicherung der alkohollöslichen Bestandteile (s. Tafel 3) von 4 auf 9% zur Folge.

Mit Benzol vorextrahierter Torf liefert etwa 1% weniger Alkohol-Extrakt als frischer Torf. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß, wie vorhin festgestellt ist, bei der Behandlung des frischen Torfes mit Alkohol auch ein Teil der bituminösen benzollöslichen Stoffe, die dann beim Erkalten der Lösung sich als gelblichweiße voluminöse Flocken abscheiden, in den Alkoholauszug übergehen und so die Ausbeute an Extrakt erhöhen, während das Fehlen dieser Bestandteile in dem mit Benzol vorextrahierten Torf naturgemäß eine geringere Alkoholextraktmenge bedingt.

Wie sich die Alkoholextrakte der Velener Torfproben 1, 2 und 3 in ihren allgemeinen äußeren Eigenschaften und ihren Schmelzpunkten (95—105°) nur wenig voneinander unterscheiden, so tritt auch in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich der benzol- bezw. alkalilöslichen Bestandteile nur eine unbedeutende Verschiedenheit zutage. Samtliche drei Alkoholextrakte sind zu rund 40% in Benzol löslich und enthalten etwa 60% alkalilösliche Substanzen.

Trotz aller Vorbehalte läßt das bei allen drei Extrakten nahezu konstante Verhältnis 4 Teile Benzollösliches · 6 Teile Alkalilösliches auf eine anscheinend im Vertorfungsprozeß begrundete Gesetzmäßigkeit schließen. Denn, stehen diese Anteile des Alkoholauszuges wie im vorliegenden Falle sowohl beim jungsten Moostorf wie bei den älteren Torfproben stets in demselben Mengenverhaltnis zueinander, oder mit andern Worten: enthalt ein Torflager diese Stoffe stets in einem bestimmten Verhaltnis zueinander,

Tafel 3.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Alkoholextraktionen im Soxhletapparat.

Bezeichnung des Torfes		Wassergehalt %	Torfrückstand % bez. auf b. 105° getr. Subst.	Alkoholextrakt % ber. a. b. 105° getr. Torf	Alkoholextrakt Schmp.	Alkoholextrakt davon benzollöslich %	Alkoholextrakt davon alkalilöslich %	Benzol-Alkohol-Extraktion Torfrückstand %	Benzol-Alkohol-Extraktion Extrakt % ber. a. b 105° getr. Torf	Benzol-Alkohol-Extraktion Extrakt davon alkalilöslich %	Summe von Rückstand + Extrakt %
Velener Torf	Probe 1 (lufttrocken)	13,8	98,6	4,3		36	61	—	—	—	102,9
	Probe 2 (lufttrocken)	13,9	95,8	6,5 / 7,0 (im Mittel 6,8)		12	56	—	—	—	102,6
Brenntorf bei 105° getrocknet	6 Stunden	1,0	—	4,2		—	—	—	—	—	—
	Rückst. in den nächsten 5 Stunden		98,5	0,8		—	—	—	—	—	103,5
	nach der Vorbehandlung mit Benzol	(0,6) (2,1)	— / —	3,2 / 2,8 (3,0)		—	84,4	—	0,9 / 0,6	70	—
	Probe 3 (lufttrocken)	12,8	94,1	9,0		2	57	—	—	—	103,1
Lauchhammer Torf 5		2,6	94,9	6,9		8	42	85,9	15,5 (Benzollösl. 64 %, Alkohollösl. 35 %)	45	[illegible]

so ist offenbar die Annahme berechtigt, daß durch den Vertorfungsvorgang mit der Anreicherung der bituminösen alkohollöslichen Bestandteile auch gleichzeitig eine in demselben Verhältnis stattfindende Vermehrung der huminsäureartigen alkohollöslichen Produkte bedingt ist.

Ob nun diese Regelmäßigkeit allen Torfen eigen oder nur auf bestimmte Torfbildner zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Auf alle Falle soll auf diese Verhältnisse hiermit hingewiesen sein.

Daß das Verhältnis von der Art des Torfes abhängt, zeigen die Ergebnisse beim Lauchhammer 5. Hier ist das Verhältnis etwa 5 : 4; es enthält also der Extrakt mehr bituminöse Anteile, was ja auch schon in Anbetracht des niedrigen Schmelzpunktes (70—75°) zu erwarten ist.

Naturgemäß treten ganz andere und mit dem Gesagten gar nicht vergleichbare Verhaltnisse ein, wenn man den Torf zunächst mit Benzol auszieht, somit den Extrakt A entfernt, und dann mit Alkohol extrahiert. Als Beispiel hierfür mögen die beim Velener Brenntorf gefundenen Resultate dienen, die auch für Velen 2 annähernd zutreffen dürften. Denn es ist anzunehmen, daß Velener Brenntorf ohne Vorbehandlung mit Benzol etwa dieselben Resultate liefert wie Velen 2, dem er ja schon in seiner äußeren Beschaffenheit wie auch nach anderen später angeführten Untersuchungsergebnissen sehr nahe steht. Infolge des Fehlens des bei Wasserbadtemperatur schmelzbaren Bitumens ist einerseits der Schmelzpunkt des Extraktes auf 135° gestiegen, andererseits die Extraktausbeute kleiner. Weiterhin ist aber auch eine größere Menge in Alkali löslich (84% gegen 56% bei frischem Velen 2). Jedoch geht hieraus auch hervor, daß Alkohol dem Torf außer den huminsäureartigen Stoffen und Teilen des Bitumens A auch noch andere neutrale in Benzol schwer lösliche Stoffe entzieht, da er trotz der erschöpfenden Vorbehandlung mit Benzol noch weitere (16%) in Alkali unlösliche Anteile geliefert hat.

Während bei den Benzolextraktionen Auszug und Ruckstand (auf Trockensubstanz berechnet) zusammen ungefähr 100% ausmachen, beträgt diese Summe bei der Alkoholextraktion stets einige Prozente mehr als 100, ein Umstand, der möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß entweder der Extrakt oder der Rückstand (oder beide) Alkohol esterartig binden und so die „erhöhte Ausbeute“ durch den hinzugekommenen Alkohol bedingt wird.

c) Benzol-Alkohol-Extrakt.

Der Benzol-Alkohol-Soxhlet-Extrakt unterscheidet sich äußerlich kaum von dem entsprechenden Alkoholextrakt. Sein benzollöslicher Anteil scheint bei Verwendung von bei 105° getrocknetem Lauchhammer 5 den ursprünglichen Benzolextrakt (A) desselben Ausgangsmaterials zu übersteigen. Der verbliebene in Alkohol lösliche Rückstand ist anscheinend etwas kleiner als der ursprüngliche Alkoholextrakt und in Übereinstimmung mit dem vorher festgestellten Resultat zu etwa 45% in Alkali löslich.

Wird dagegen der erst mit Benzol, dann mit Alkohol bereits ausgezogene Torf (Velener Brenntorf) mit dem Benzol-Alkohol-Gemisch behandelt, so werden kaum nennenswerte weitere Extraktmengen (0,9%) gewonnen. Sie sind zu 70% in Alkali löslich, so daß sich also hier das Verhältnis Benzollösliches : Alkalilöslichem zugunsten der letzteren Bestandteile verschoben hat.

2. Druckextrakte.

a) Benzoldruckextraktion bei 250°.

Die Extraktionen mit Benzol bei höherer Temperatur (250°) wurden auf Velener Brenntorf und Lauchhammer 5 beschränkt. Die üblichen Bestimmungen der Extrakte und der Torfrückstände und ihre allgemeinen Untersuchungen sollten zunächst die zum Vergleiche mit den Soxhlet-Auszügen oder den entsprechenden Produkten der Braunkohle erforderlichen experimentellen Unterlagen liefern. Im Anschluß an diese Ergebnisse wurden dann in einer zweiten Versuchsreihe der Einfluß der Extraktionstemperatur auf die Ausbeute und die Beschaffenheit der Extrakte festgestellt.

In Anlehnung an die von Franz Fischer und Wilhelm Schneider (Abh. Kohle 3, 321 [1918]) angegebene Arbeitsweise wurden die einzelnen Torfproben wiederholt mit einer hinreichenden Menge des Lösungsmittels im ganzen 4mal je ½ Stunde im eisernen Druckgefäß auf die jeweilige Versuchstemperatur erhitzt. Der nach der letzten (vierten) Extraktion erhaltene Torfrückstand wurde abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Die in den Filtraten befindlichen Extrakte wurden nach dem Verjagen der Lösungsmittel (im Hausvakuum 200 mm bei Wasserbadtemperatur) bestimmt.

Die Benzoldruckextrakte (250°) sind glänzend, in dünner Schicht dunkelrotbraun und durchscheinend, meist weich und etwas klebend, riechen sehr stark nach Pech und schmelzen stets unter

100°. Sie dürften den harzartigen Produkten zuzurechnen sein. Sie sind nicht einheitlich, sondern bestehen stets aus einem Hauptteil mit den erwähnten Eigenschaften, aus einer festen, dunklen, in Benzol schwer löslichen Substanz und aus einem farblosen, im Vakuum (Leitungsvakuum) bei 100° übergehenden Öl (2 % bez. auf trocknen Torf). Herkunft und Alter des Torfes sowie die Zeit der Versuchsdauer scheinen keinen wesentlichen Einfluß auf die Menge des entstehenden Öles auszuüben. Jedoch ist mit einer höheren Extraktausbeute eine mäßige Vermehrung desselben festzustellen.

Wie Tafel 4 zeigt, hängt die bei 250° erzielte Ausbeute an Gesamtextrakt in höchstem Maße vom angewandten Torf ab. Während Velener Brenntorf an Gesamtdruckextrakt nur 12% ergeben hat, liefert der mit Benzol bereits vorextrahierte Lauchhammer Torf Nr. 5 noch 22 % Bitumen B, so daß dessen Gesamtextrakt (Soxhlet-Extrakt A + Druckextrakt B) 28,6 % ausmacht.

Die hohen Extraktausbeuten bestätigen das, was hinsichtlich der Verwertung des Torfes vorhin (S. 5) gesagt und anläßlich der Urteerausbeuten bei Verwendung verschiedener Torfarten weiter unten erörtert worden ist.

Die aus der folgenden kurzen Übersicht hervorgehende Übereinstimmung zwischen den Ausbeuten an Urteer und Gesamtextrakt (A + B) läßt auch beim Torf, wie es bei der Braunkohle bereits bekannt ist, den bestehenden Zusammenhang zwischen dem Bitumen und der Teerbildung leicht erkennen. Stets erreichen die Ausbeuten an Gesamtextrakt die Prozentzahlen, die auch bei der Schwelanalyse für den Urteer gefunden sind.

	% Urteer im Mittel	Gesamtbitumen %
Velener Brenntorf	12,8	12,1
Lauchhammer 5	27,1	28,6

Da aber bekanntlich[1]) das Gesamtbitumen (A + B) nur etwa 75 % Teer liefert, müssen auch beim Torf noch Teerbildner vorhanden sein, die durch Druckextraktion nicht isolierbar sind.

Etwa 70 % der Druckextrakte sind ätherlöslich, was auf einen hohen Gehalt an harzartigen Stoffen hinweist. Die ätherischen

[1]) Abh. Kohle 3, 336 u. 357 (1918).

Tafel 4

Zusammenstellung der mit Benzol bei höherer Temperatur erzielten Ergebnisse.

Bezeichnung des Torfes	Bemerkungen	Temperatur °C	Wassergehalt %	Rückstand %	Druck-Extraktionen 1: % ber. a. b. 105° getr. Torf	1: S. Z.	1: V. Z.	1: davon ätherlöslich %	2: % ber. a. b. 105° getr. Torf	2: davon ätherlöslich %	3: % ber. a. b. 105° getr. Torf	3: davon ätherlöslich %	4: % ber. a. b. 105° getr. Torf	4: davon ätherlöslich %	Gesamt-benzol-extrakt einer Probe %	Extrakt-bitumen A + B (Gesamt-bitumen) %
Veleener Brenntorf	Versuch 1, nacheinander bei	150		90,3 [1])	4,5 [1])	—	—	—	0,9 [1])	—	0,8 [1])	—	0,5 [1])	—	6,7 } 8,9 }	10,8
		175		84,0 [1])	0,8 [1])	—	—	—	0,9 [1])	—	0,5 [1])	—	—	—	2,2 }	
		200		77,1 [1])	1,2 [1])	—	—	—	0,7 [1])	—	—	—	—	—	1,9 }	
	Versuch 2	200		73,7	11,1	—	—	70,8	1,3	—	—	—	—	—	12,4	12,4
	Versuch 3	250		53,4	10,1	ca. 60	187	72	1,2	64	0,6	69	0,2	80	12,1	12,1
	mit Alkohol bei 250° 2 + 5 Std vorextrahiert	250		48,3	—	2 Stunden bei 250°:					0,7	—	—	—	0,7	—
Probe 5 des Lauchhammer Torfes	mit Benzol im Soxhlet vorextrahiert	250		61,4	16,5	—	—	70,5	4,3 %				1,2	—	22,0	A: 6,8 B: 22,0 Gesamtbitumen 28,8

[1]) Resultate auf den ursprünglich angewandten Trockentorf umgerechnet.

Auszuge, in die auch das farblose Öl ubergeht, unterscheiden sich äußerlich kaum von den Druckextrakten. Der ätherunlösliche, pulverige Rückstand besteht aus einem graubraunen, trockenen Pulver mit einem etwas höheren Schmelzpunkt.

Nach den Säure- und Verseifungszahlen enthält der Extrakt des Velener Brenntorfes neben freien auch veresterte Säuren und zwar in größerer Menge als das Montanwachs. Daß die Menge der freien Säuren anscheinend etwas größer ist als in dem Extrakt A des Velen 2 bezw. 3, kann darauf hindeuten, daß durch Benzol bei 250 ° mehr freie Säuren dem Torf entzogen werden als bei 80 °. Ob diese im Torf vorgebildet gewesen oder bei höherer Temperatur durch irgendwelche Nebenreaktionen entstanden sind, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Auch sind die Unterschiede der Werte (34 bezw. 51 gegen 60) nicht allzu groß (und können auch durch andere Umsände erklärt werden), so daß sie zu weiteren Schlußfolgerungen nicht berechtigen.

Aus mit Alkohol bei 250 °. vorextrahiertem Torf können durch Nachbehandlung mit Benzol nennenswerte Mengen an Extrakt kaum noch gewonnen werden, woraus hervorgeht, daß das bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol nur wenig lösliche Bitumen bei 250 ° fast restlos in den Alkohol übergeht.

Waren nun das beobachtete farblose Öl und somit möglicherweise auch die erhaltenen Druckextrakte irgendwelche durch die höhere Temperatur bedingte Zersetzungsprodukte, so galt es zunächst festzustellen, bei welcher Temperatur diese Umwandlung stattfand.

Nach Ermittelung dieser kritischen Temperatur sollten dann Extrakte bei niederen Temperaturen gewonnen werden, die, frei von Zersetzungsprodukten, zu Vergleichen mit den entsprechenden Braunkohlenextrakten herangezogen werden konnten. Gleichzeitig hiermit war dann auch die Frage beantwortet, ob bei einer allmählichen Temperatursteigerung vom Siedepunkte des Benzols aufwärts die Ausbeuten gleichmäßig größer oder ob sie bei bestimmten Temperaturen infolge etwaiger Zersetzungen bedeutend vermehrt wurden.

b) Benzoldruckextraktion bei Temperaturen zwischen 150 bis 250 °.

Hierzu wurde eine Probe des Velener Brenntorfes mit Benzol bei 150° wie gewöhnlich erschöpfend ausgezogen, der dann bei

105 ° getrocknete Torfrückstand bei 175 ° in der gleichen Weise mit Benzol behandelt und schließlich der dann erhaltene Torfrückstand nochmals bei 200 ° mit Benzol extrahiert.

Die stets auf bei 105 ° getrockneten Torf berechneten Resultate sind in Tafel 4 zusammengestellt.

Hiernach wurden 67 % des bei 200 ° erhaltenen Gesamtextraktes bereits bei 150 ° herausgelöst. Durch eine Temperatursteigerung auf 175 ° wurde die Ausbeute um etwa 22 % erhöht, während eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 200 ° nur noch 12 % lieferte. Eine erhebliche Vermehrung der Ausbeute, die auf eine Zersetzung hinweisen konnte, war also in keinem Falle festzustellen. Die Menge des Gesamtextraktes nahm zwar zu, doch nicht so, daß zwischen 150° und 200° von einer plötzlich eintretenden Zersetzung die Rede sein konnte.

Zur Kontrolle wurde gleichzeitig in einer zweiten Probe die bei 200 ° gewinnbare Menge an Gesamtbitumen bestimmt. Dieser Versuch zeigte, daß die Menge des Gesamtextraktes der fraktionierten Extraktion gleich der war, die der Kontrollversuch ergeben hatte, und daß somit die bei 150° gewonnenen ersten Anteile des Bitumens durch eine Erhitzung auf 200° nicht merkbar verändert wurden.

Während nun der bei 150 ° erzielte Extrakt, besonders der erste Auszug, in seiner allgemeinen Beschaffenheit mehr dem im Soxhlet erhaltenen Extrakt A glich, aber doch schon bereits eine geringe Menge des farblosen Öls aufwies, bildete der Extrakt von 175 ° den Übergang zu dem weichen, fast zähflüssigen und mehr Öl enthaltenden Extrakt von 200°.

Somit konnte weder in quantitativer Hinsicht ein erheblicher Unterschied zwischen dem Gesamtergebnis der fraktionierten Extraktion und dem Resultate der bei 200° stattgefundenen Extraktion festgestellt werden, noch ergab auch die Beschaffenheit der einzelnen Auszüge einen Anhalt dafur, daß zwischen 150 und 200° irgendeine Zersetzung stattgefunden hatte. Es ist also anzunehmen, daß die Verschiedenheiten der einzelnen Auszuge in der Hauptsache nur auf wechselnden Mengenverhältnissen einzelner Bestandteile beruhen. Trotzdem wird man aber im Hinblick auf das beobachtete Öl nicht umhin können, eine durch die erhöhte Temperatur bedingte Veränderung des Torfes anzunehmen. War das Öl im Torf vorgebildet, so hätte es in den Extrakt A übergehen müssen, oder, war zum Herauslosen eine höhere Temperatur nötig, so hatte es dann bereits von den ersten Benzolauszügen einer bestimmten

Druckextraktion aufgenommen werden müssen. Während jedoch im Bitumen A kein Öl beobachtet worden war, wurde bei allen Druckextrakten ein öliger Anteil festgestellt. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß der Torf oberhalb 150° wenn auch keine plötzlich eintretende, so doch eine allmähliche durch höhere Temperatur begünstigte Umwandlung erleidet, die zur Bildung dieses Öles führt.

Daß es sich bei den Druckextraktionen des Torfes nicht nur um einfache Lösungsvorgänge handelt, geht auch aus folgender Betrachtung hervor: Die Summe aus °/₀ Rückstand und °/₀ Extrakt beträgt bei den Soxhletbenzolextraktionen stets 100 (Tafel 2). Im Gegensatz hierzu ist sie bei den Druckextraktionen stets kleiner:

		Rückstand	Extrakt	Summe	Differenz
Fraktionierter Versuch	150°	90	7	97	3
	175°	84	2	93	7
	200°	77	2	88	12
	200°	74	12	86	14
	250°	53	12	65	35

und nimmt mit steigender Temperatur (150—200°) ungefähr gleichmäßig von 97 bis 88 ab; der Fehlbetrag an 100 steigt dementsprechend von 3 auf 12. Letzterer deutet darauf hin, daß Substanzen, die entweder im Torf vorgebildet gewesen oder aus ihm bei unsern Versuchsbedingungen entstanden sind, bei der Aufarbeitung für die quantitative Bestimmung verloren gegangen sind.

Da nach Beendigung der Versuche das Innere der Autoklaven stets nur unter einem so geringen Überdruck stand, daß er durch das Manometer nicht angezeigt wurde, konnten Gase hierfür nicht in Frage kommen. — Die weitere Aufarbeitung geschah stets in der Weise, daß wir den Torfrückstand, nachdem er in der Wärme mit Benzol erschöpfend ausgezogen war, nach dem Trocknen bei 105° bestimmten und aus den vereinigten Benzollösungen bei Wasserbad-Temperatur das Benzol anfangs unter gewöhnlichem Druck, dann im Haus-Vakuum (200 mm) bis zur Gewichtskonstanz des zurückbleibenden Extraktes abtrieben. Es können also hiernach nur flüchtige Substanzen in Betracht kommen, deren Siedepunkte wenig über 100° liegen und die beispielsweise aus Wasser,

Ameisen-, Essigsäure, Methyl-, Äthylalkohol oder den entsprechenden Aldehyden und Ketonen bestehen können.

Erinnert man sich nun des Umstandes, daß durch Erwärmen auf 150 –160 ° der Torf bereits einen Teil seines konstitutionellen Wassers verliert[1]), und der angeführten Beobachtung, daß beim Erhitzen des Torfes auf 200 ° etwa 5 % Wasser (Tafel, S. 96) abgespalten werden, so ergibt sich, daß durch den Verlust dieses Wassers die Fehlbeträge zum großen Teil erklärt werden. Daß gleichzeitig mit der Bildung von Wasser auch noch andere Umwandlungsprodukte entstehen, ist bereits durch das in den einzelnen Druckextrakten beobachtete auftretende Öl, dessen Menge mit steigender Temperatur anscheinend größer wurde, angezeigt.

Außerdem haben Versuche (Arbeit Nr. 35), in denen wir Torf mit Wasser auf 200 ° und 250 ° erhitzt haben, ergeben, daß hierbei u. a. nicht unbeträchtliche Mengen Ameisensäure und Essigsäure gebildet werden.

Ein Vergleich mit dem bei 250 ° erhaltenen Resultat zeigt, daß die Ausbeuten an Extrakt in beiden (200 und 250 °) Fällen gleich groß sind. Auch dürften sich die Auszüge weder in ihrer äußeren Beschaffenheit noch in ihrer Zusammensetzung kaum unterscheiden, da die Menge der ätherlöslichen Anteile in beiden Fällen gleich groß ist (71 bezw. 72 %). Dagegen geht der Rückstand von 74 (bei 200 °) auf 53 % (250 °) zurück, wobei der Fehlbetrag, da die Ausbeute an Extrakt gleich geblieben ist, von 14 % auf 35 % steigt. Es werden somit in dem Temperaturintervall 200 bis 250° bei offenbar weitgehender Veränderung der Torfsubstanz die fraglichen flüchtigen Verbindungen, darunter auch Wasser, in erheblich größeren Mengen abgespalten (35 % berechnet auf angewandten Trockentorf) als zwischen 150 und 200 ° (3—14 %).

Handelt es sich also bei den Druckextraktionen bis 200 ° mehr um ein Herauslösen des Bitumens, so tritt von da ab neben der Extraktion eine Zersetzung der Torfsubstanz mehr und mehr in den Vordergrund. Während aber das benzollösliche Bitumen hierbei keine merkbare Veränderung erleidet, wird der Torfrückstand durch Abspaltung von Wasser und flüchtigen Produkten weitgehend umgewandelt sein müssen.

---

[1]) Hoering, l. c. S. 183

Die Kürze der Zeit und dringendere Arbeiten gestatteten es uns vorläufig leider nicht, die einzelnen Vorgänge eingehender zu untersuchen.

Gleichwohl darf das als sicher gelten, daß man beim Extrahieren des Torfes bei höherer Temperatur (150—250 °) mit Benzol nicht nur das vorgebildete Bitumen erhält, sondern auch mit Zersetzungsprodukten zu rechnen hat.

c) Druckextraktionen mit Alkohol.

Zu den Druckextraktionen mit Alkohol wurden Velener Brenntorf und Velen Nr. 2 verwandt (Tafel 5).

Die Alkoholdruckextrakte unterscheiden sich bis auf eine etwas harzartigere Beschaffenheit qualitativ kaum von den entsprechenden Benzolauszügen. In quantitativer Hinsicht ist die Ausbeute bei Verwendung von lufttrockenem Torf am größten (Velen 2, lufttrocken: 27 %, Velen 2 bei 105 ° getrocknet: 21 %), wodurch auch hier ähnlich wie bei der Benzolextraktion eine durch das Trocknen bei 105 ° bewirkte Veränderung des Torfes angedeutet ist. Die Erhöhung der Temperatur von 200 ° auf 250 ° ist ohne Einfluß auf die Extraktmenge. Jedoch gestaltet sich das Resultat günstiger, je länger man die Extraktionsdauer bemißt (Velen Nr. 2: 2 Stunden erhitzt 27 %, nach weiteren 4 Stunden 5 %, nach weiteren 8 Stunden 2 %. Mithin nach 2 Stunden 27,5 gegen 34,9 % bei 14 Stunden, also nach 12 Stunden weiterer Erhitzung Erhöhung der Ausbeute um rund 1/4). Die den Alkoholextrakten gleichenden ätherlöslichen bezw. benzollöslichen Anteile betragen beim Velener Brenntorf etwa 40 % bezw. 65 % (beim Velen 2 64 % benzollösliche Anteile). Wie aus den Säure- und Verseifungszahlen hervorgeht, sind auch im Alkoholdruckextrakt neben Estern freie Säuren vorhanden.

Mit Benzol im Autoklaven bei 250 ° vorextrahierter Torf liefert nur noch geringe Mengen (2,1 %) Extrakt.

Die Torfrückstände nehmen mit steigender Temperatur und längerer Extraktionsdauer ab. Auch scheint unter gleichen Versuchsbedingungen der bei 105 ° getrocknete Torf etwas mehr Rückstand zu hinterlassen als lufttrockener Torf.

Wie bei den Versuchen mit Benzol ergibt auch hier die Summe aus Rückstand und Extrakt nur im besten Falle 90 %, ist jedoch je nach den Versuchsbedingungen meistens kleiner, so daß auch hier die Torfsubstanz in ähnlicher Weise verändert worden ist wie bei den Benzolversuchen.

der Torfsubstanz lösen als in Benzol, wird dadurch hinfällig, daß in beiden Fällen der Rückstand annähernd gleich groß ist. Andererseits wurde die Vermutung, daß im Alkoholextrakt etwa „Kristallalkohol“ in größerer Menge vorhanden ist, nicht bestätigt; denn selbst bei 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum nahmen 18,2 g Extrakt nur um 1,2 g ab. Eine Bestätigung hierfür lieferte auch folgender Versuch: 10,09 g Alkoholextrakt, der aus Velener Brenntorf bei 200° gewonnen war, wurde 1/2 Stunde auf siedendem Wasserbad mit ca. 50 ccm Wasser erwärmt, und das Gemisch nach dem Erkalten im Eisschrank in Rückstand und wässrige Lösung getrennt. Da ersterer nach dem Trocknen (Hausvakuum, auf dem Wasserbad) 7,94 g und der Trockenrückstand des Filtrats 1,86 g, ihre Summe also 9,80 g betrug, konnte hinsichtlich der geringen Differenz von 0,29 g, die überdies zum Teil durch Arbeitsverluste bedingt gewesen sein wird, freier Alkohol nur in untergeordneter Menge im Extrakt vorhanden sein. Auch kann die Mehrausbeute nur teilweise dadurch erklärt werden, daß die im Benzolextrakt (Bitumen) vorhandenen freien Säuren bei der Druckextraktion mit Alkohol verestert werden und der in Form der Ester gebundene Alkohol die höhere Alkoholextraktausbeute bedingt, da die Säurezahlen beider Extrakte nahezu gleich sind und die Verseifungszahlen nur um etwa 50 differieren. Es kommen somit für die hohe Alkoholextraktausbeute weder eine größere Löslichkeit der Torfsubstanz in Alkohol, noch eine durch den Alkohol bewirkte nennenswerte Veränderung der benzollöslichen Bestandteile, noch etwa im Extrakt zurückgehaltener „Kristallalkohol“ in Frage. Vielmehr muß angenommen werden, daß Substanzen, die bei der Aufarbeitung des Benzolversuches infolge ihrer Flüchtigkeit verloren gegangen sind und in dem Fehlbetrag (35 %) zum Ausdruck kommen, beim Versuch mit Alkohol in solche Verbindungen übergeführt sind, die unter den angegebenen Bedingungen nicht flüchtig sind und so die Ausbeute des wirklichen Extrakts erhöht haben. Hierdurch wird dann auch der geringere Fehlbetrag beim Alkoholversuch (15 %) hinreichend erklärt. — Hiermit in Einklang steht auch folgende Tatsache: Wird eine Torfprobe bei 250° unter Druck zunächst mit Benzol extrahiert und dann der bei 105° getrocknete Rückstand mit Alkohol bei 250° ausgezogen, so ist die Summe beider Extrakte verschieden von der, die man bei Anwendung derselben, aber in umgekehrter Reihenfolge benutzten Lösungsmittel erhält. Wir fanden im ersten Falle:

	12 % Benzolextrakt	u. 53 % Torfrückstand,
der bei weiterer Behandlung mit Alkohol . .	2 % Alkoholextrakt „	52 % „
zusammen	14 % Gesamtextrakt lieferte,	
im zweiten Falle bei 2 stdg. Extraktionsdauer	28 % Alkoholextrakt	u. 57 % Torfrückstand,
bei weiterer 5 stdg. Extraktion noch . . .	5 % „	„ 51 % „
und dann bei 2 stdg. Extraktion mit Benzol kaum	1 % Benzolextrakt	„ 48 % „
zusammen	34 % Gesamtextrakt.	

Sind nun im ersten Versuch bei der Bestimmung des Extraktes bezw. des Rückstandes jene flüchtigen Substanzen verloren gegangen und so der Einwirkung des Alkohols entzogen, so muß naturgemäß die Menge des Gesamtextraktes kleiner sein als im zweiten Versuch, wo die flüchtigen Anteile durch Alkohol in nicht oder schwerer flüchtige Verbindungen übergeführt worden sind; die verschiedenen Ausbeuten an Gesamtextrakt bei fast gleich großen Rückständen werden somit auch in diesen Fällen durch unsere Vermutung, daß bei den Druckextraktionen eine weitgehende Zersetzung des Torfes stattfindet, zur Genüge erklärt.

Und schließlich dürfte auch der weitere Umstand, daß in dem Alkoholextrakt die Menge der in Benzol löslichen Bestandteile größer ist als bei der Extraktion des Torfes mit Benzol, auf die Bildung der im Alkoholextrakt vorhandenen Umwandlungsprodukte zurückzuführen sein, da diese in Benzol möglicherweise löslich sind.

Auf die Anwesenheit einer größeren Menge leicht spaltbarer Alkoholverbindungen (Estern?) im Alkoholextrakt deutete sowohl die höhere Verseifungszahl des Alkoholextraktes als auch folgende Beobachtung hin. Als wir 6,27 g Alkoholextrakt erschöpfend mit Benzol auszogen (Benzolextrakt 4 g = 66 %) und den Rückstand (etwa 2 g) mit 5 n-Natronlauge ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmten, um die Mengen der etwa vorhandenen Huminsäuren festzustellen, erhielten wir beim Ansauern der schwach getrübten alkalischen Lösung nur einen geringen braunen, flockigen Niederschlag. Er betrug nach dem Trocknen bei 105° nur 0,37 g = 6 % (bezogen auf angewandten

Extrakt), sodaß die noch an 100 % fehlenden Substanzmengen (30 %) bei der Behandlung mit Alkali in wasserlösliche Verbindungen übergeführt sein müssen.

Im Zusammenhang hiermit sei auch an die Ergebnisse der Soxhletextraktionen erinnert. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Benzol betrug dort bei Verwendung von Alkohol die Summe aus Torfrückstand und Extrakt stets etwa 2 % mehr als 100 %. Dieser Umstand konnte offenbar nur dadurch bedingt sein, daß vom Extrakt bezw. Torfrückstand Alkohol in irgend einer Form zurückgehalten wurde.

Vergleichen wir nun noch die bei 250° erhaltenen Ergebnisse mit den bei 200° gefundenen Resultaten:

Temperatur °C	Benzol			Alkohol		
	Rückstand	Extrakt	Fehlbetrag	Rückstand	Extrakt	Fehlbetrag
200	74	12	14	63	27	10
250	53	12	35	57	28	15

Der Alkoholextrakt ist hier ebenso groß, wie er bei 250° gefunden wurde. Die Menge des „wirklichen Extraktes“ zusammen mit der Menge der durch Alkohol gebildeten Umwandlungsprodukte ist somit in beiden Fällen gleich groß. Daß bei 250° der Torfrückstand um 6 % kleiner (und dafür der Fehlbetrag größer) ist, scheint darauf hinzudeuten, daß durch die Erhöhung der Tempeartur auf 250° eine geringe Menge weiterer flüchtiger Spaltprodukte entstanden ist. — Abgesehen von dieser geringen Verschiedenheit bezüglich der Menge der Torfrückstände kann man also sagen, daß in beiden Fällen (Druckextraktion mit Alkohol bei 200° und 250°) die Verhältnisse annähernd gleich liegen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei 250° ist jedoch bei 200° der Torfrückstand bei Anwendung von Benzol erheblich größer als im Alkoholversuch. Es zeigt sich also, daß bei 200° Benzol und Alkohol in ganz verschiedener Weise auf Torf einwirken. In beiden Fällen wird höchstwahrscheinlich durch das Erhitzen des Torfes etwa die gleiche Menge neutraler Verbindungen (Fehlbetrag 10 bezw. 14 %), die zum größten Teil aus Wasser bestehen dürften, abgespalten. Während nun weiterhin die Wirkung des Benzols nur auf das Herauslösen des Gesamtbitumens beschränkt bleibt, findet unter der Einwirkung des Alkohols bereits

eine ganz beträchtliche Umwandlung der Torfsubstanz in der Weise statt, daß Substanzen entstehen, die mit Alkohol in irgend einer Weise reagieren. Diese selbst wären vielleicht teilweise als Säuren anzusehen. Man müßte dann annehmen, daß durch den Alkohol eine Verseifung irgendwelcher Azetyl- usw. Verbindungen stattgefunden hat.

Durch eine Temperaturerhöhung auf 250° tritt dann, wahrscheinlich durch Druck und Temperatur bedingt, auch in Gegenwart von (feuchtem!) Benzol diese Veränderung ein, während bei Verwendung von Alkohol hier nur noch eine unbedeutende weitere Abspaltung neutraler Stoffe (H_2O usw.) stattfindet.

Versuchsteil.

1. Extraktionen im Soxhletapparat.

a) und b). Mit Benzol und Alkohol.

Je nach dem Extraktgehalt des Torfes und dem angewandten Lösungsmittel war der erste [illegible] braun gefärbt. Nach Beendigung der [illegible] wurden die gelben bis braunen, geruchlosen Lösungen [illegible] und die nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen [illegible]stände durch 15 Minuten langes Evakuieren auf dem Wasserbad so lange getrocknet, bis die Differenz zweier Wägungen weniger als 0,2 % (ber. a. Ausgangsmaterial) betrug.

Die Schmelzpunkte unterscheiden sich bei den Benzolextrakten nur wenig, bei den Alkoholextrakten differieren sie etwas mehr voneinander, wie die kleine Übersicht zeigt.

	Benzolextrakt:	Alkoholextrakt
Schmelzpunkt Velen[1]) 1:	68/69°.	105—110°.
„ 2:	desgl.	95°.
Velener Brenntorf:	70°.	130°.
Velen 3:	72/74°.	95°.
Lauchhammer 5:	desgl.	75°.

Bestimmung der benzol- bezw. alkalilöslichen Anteile der Alkoholextrakte.

Arbeitsweise: Die gewonnenen Alkoholextrakte wurden dreimal mit je 25 ccm Benzol aufgekocht, die rötlich-gelben Lösungen

[1]) Hierbei ist zu bemerken, daß Velen 1, 2, 3 und Lauchhammer 5 im lufttrocknen Zustande, Velener Brenntorf nach dem Trocknen bei 105° angewandt wurden.

nach dem Erkalten im Eisschrank abfiltriert und die Benzolextrakte wie üblich bestimmt.

Velen Nr. 1: 0,73 g lieferten 0,26 g = 36 % (bezogen auf Extrakt) eines matten, braunen, undurchsichtigen, geruchlosen Extrakts von wachsartigem Charakter, der nach teilweisem Erweichen bei 50° gegen 70° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmolz.

In Natronlauge ging er zum Teil mit gelber Farbe in Lösung, in Sodalösung war er weniger löslich.

Der benzolunlösliche Rückstand betrug 0,44 g = 61 % und bestand aus einem braunen, trockenen Pulver, das nach dem Lösen in Alkohol und Verjagen des Lösungsmittels eine braune, schwach glänzende, blasige, harte, leicht pulverisierbare Substanz darstellte. Beim Erhitzen im Kapillarrohr begann sie bei 150° zu erweichen und zersetzte sich, ohne vollständig flüssig geworden zu sein, gegen 200° unter lebhafter Gasentwicklung. In heißer Natronlauge löste sie sich bis auf geringe bräunliche, voluminöse Flocken mit dunkler Farbe auf und fiel aus dem klaren Filtrat auf Zusatz von Salzsäure in Form graubrauner, voluminöser Flocken wieder aus.

Velen Nr. 2.

Der Benzolextrakt von 1,12 g betrug 0,47 g = 42 % und glich in Farbe, Aussehen und den allgemeinen Eigenschaften dem aus Probe 1 erzielten Produkt. Der in Benzol unlösliche Rückstand 0,63 g = 56 % unterschied sich nur durch seinen Zersetzungspunkt von dem der Probe 1. Er begann bereits unter zunehmender Dunkelfärbung gegen 100° teilweise zu erweichen und zersetzte sich schon bei 147°, ohne vorher geschmolzen zu sein, unter stürmischer Gasentwicklung.

Velen Nr. 3.

Da nach dem ersten Auskochen mit Benzol (25 ccm) das Gemisch beim Erkalten im Eisschrank zu einem graubraunen Brei erstarrte, wurde der Alkoholextrakt das erste Mal mit 50 und dann je 2 mal mit je 25 ccm Benzol ausgezogen.

Der Extrakt von 1,57 g betrug 0,65 g = 42 %, war matter und etwas dunkler gefärbt als das entsprechende Produkt aus Velen 1 und 2, unterschied sich aber im übrigen nicht von ihnen.

Der benzolunlösliche Rückstand wog 0,90 g (= 57 %). Er sinterte bereits bei 90° und ging, ohne vorher zu schmelzen, bei

127° unter erheblicher Gasentwicklung in Zersetzung über; seine übrigen allgemeinen Eigenschaften stimmten mit denen der Proben 1 und 2 überein.

Lauchhammer Nr. 5.

Zur Bestimmung der alkalilöslichen Anteile wurden 1,68 g Alkoholextrakt mit 20 ccm 2,5 n. Natronlauge ¼ Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das im Eisschrank abgekühlte Gemisch wurde dann nach dem Verdünnen auf etwa 250 ccm 15 Minuten zentrifugiert, die klare Lösung vorsichtig abgegossen, und der Rückstand in der gleichen Weise je 2 mal mit Wasser ausgewaschen.

Der Rückstand betrug 0,8 g = rund 48 % (bezogen auf den angewandten Extrakt) und bestand nach dem Trocknen bei 105° aus gelblich-braunen, matten, undurchsichtigen, blasigen, spröden, sehr leicht pulverisierbaren Häutchen, die unter Dunkelfärbung gegen 115° erweichten und bei 195° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit [illegible]

Die mittels Salzsäure aus [illegible] lischen Lösungen in Form gelblicher [illegible] alkalilöslichen Substanzen stellten nach dem Trocknen [illegible] eine glänzend braunschwarze, harte Substanz dar, die 0,7 g (rund 42 %) betrug und nach anfänglichem Erweichen unter 100° sich bei 145° unter langsamer Gasentwicklung zersetzte.

c) Benzol-Alkohol.

Velener Brenntorf.

Nachdem zweimal je 20 g Torf mit 0,60 % Wassergehalt bezw. 2,1 % Wassergehalt nacheinander je 6 Stunden mit Benzol und Alkohol extrahiert waren, wurden die Torfrückstände weitere 6 Stunden mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen von Benzol und Alkohol ausgezogen. Aus den tief dunkel gefärbten Lösungen konnten 0,18 g = 0,9 % (bezw. 0,12 g = 0,6 %) eines rostbraunen, festen, spröden, teilweise blasigen Extraktes gewonnen werden, der zu 30 % in Alkali unlöslich war.

Lauchhammer Nr. 5.

25 g (mit 2,6 % Wassergehalt) mit je 80 ccm Benzol und Alkohol 7 Stunden im Soxhletapparat extrahiert, ergaben 20,9 g = 85,9 % eines mürben, sonst aber unveränderten Torfrückstandes

und 3,76 g = 15,5 % eines matten, braunschwarzen, undurchsichtigen, auf dem Wasserbade einschmelzbaren, harten, pulverisierbaren, etwas blasigen Extrakts.

Zur Bestimmung der benzollöslichen Anteile wurde er dreimal mit je 25 ccm Benzol ausgekocht und das Gemisch nach dem Erkalten im Eisschrank filtriert. Wir erhielten 2,41 g = 64 % Benzolextrakt als ein glänzendes, dunkelbraunes, festes, auf dem Wasserbade einschmelzbares, in Alkalien zum kleinsten Teil mit rötlicher Farbe lösliches Produkt und 1,33 g = 35 % eines trockenen, ockergelben, in Alkohol löslichen Pulvers, das bei 75° zu erweichen begann und dann allmählich zu einer dunklen Flüssigkeit herunterschmolz. 0,6 g = rund 45 % davon sind alkalilöslich. Mit HCl aus ihrer Lösung als dunkelbraune Flocken abgeschieden, stellen die alkalilöslichen Anteile in trockenem Zustand ein mattes, schwarzes bis braunes, den Huminsäuren gleichendes Produkt dar, das bei 250° noch nicht geschmolzen war. Die restlichen 0,7 g = 55 % bildeten nach dem Auswaschen und Trocknen glänzende, braune, undurchsichtige, leicht pulverisierbare dünne Häutchen, die bei 172° sinterten und gegen 205° unter Zersetzung schmolzen.

2. Im Autoklaven bei höherer Temperatur.

a) Mit Benzol.

Arbeitsweise. Nach der bereits bekannten Methode von Franz Fischer und Wilhelm Schneider[1]) wurden 100 g Torf mit 600 ccm Benzol in Gegenwart von Wasser 4mal je 1/2 Stunde im Autoklaven auf die jeweilige Versuchstemperatur erwärmt. Der Extraktionsrückstand wurde nach dem Abfiltrieren so oft mit Benzol ausgekocht, bis das letzte Waschbenzol nur eine rein gelbe Farbe hatte, was gewöhnlich bei den ersten Druckextrakten durch 6maliges, bei den letzten durch 4maliges Auskochen erreicht wurde. Während die klaren, tief dunkelroten Benzollösungen der ersten Druckextraktionen eine erheblich dunkelgrüne Fluoreszenz[2]) zeigten, ging die Farbe der 2. bis 4. Druckextraktionslösungen mit abnehmender und schließlich ganz ausbleibender Fluoreszenz von Orangerot in reines Gelb über.

[1]) Abh. Kohle 3, 315 (1918).
[2]) Abh Kohle 3, 309 (1918).

Extrakt und Rückstand wurden dann in der üblichen Weise bestimmt. Bei sämtlichen Versuchen war stets nach dem Erkalten des Druckgefäßes nur ein geringer Überdruck vorhanden. Die entweichenden Gase waren frei von H_2S und NH_3.

Bei **150°**.

50 g Velener Brenntorf mit 1,0 % Wassergehalt lieferten, nachdem sie 4mal je ½ Stunde mit 500 ccm Benzol + 10 ccm Wasser auf 150° erwärmt waren, folgende Auszüge:

Bei der 1. Extraktion ein tief dunkelrotes, schwach grün fluoreszierendes Filtrat, aus dem 2,21 g = 4,5 % Extrakt mit folgenden Eigenschaften gewonnen wurde: glanzend dunkelbraun, in dünner Schicht gelblich bis braun, schwach durchsichtig, etwas trübe, fest, aber nicht so spröde wie das Bitumen A, von wachsartiger Beschaffenheit, in seinen äußeren allgemeinen Eigenschaften dem Bitumen A sehr ähnlich; der Destillationskolben, in dem der Extrakt von Benzol befreit und dann im Vakuum bei Wasserbadtemperatur bestimmt wurde, zeigte einen schwachen Anflug eines farblosen Öles.

Bei der 2. Extraktion: ein dunkelgelbes, in der Wärme klares, beim Erkalten durch abgeschiedene gelbliche Flocken schwach getrübtes Filtrat mit 0,42 g = 0,9 % Extrakt, das bis auf die stärkere Trübung und die mattere Oberflache dem vorhin erhaltenen Auszug völlig glich. Der Ölbeschlag war etwas starker.

Bei der 3. Extraktion: ein rein gelbes, klares Filtrat mit 0,36 g = 0,8 % eines noch mehr getrübten Extraktes. Seine hellere Grundmasse war mit zahlreichen dunklen, festen Teilchen durchsetzt. Ölbeschlag wie vorhin.

Bei der 4. Extraktion: Filtrat und Extrakt mit den bei 3. gekennzeichneten Eigenschaften. Letzterer betrug 0,22 g = 0,5 %.

Der verbliebene sehr lockere und leicht zerreibbare schwarze Torfrückstand, der nach dem Trocknen bei 105° 44,7 g (90,3 %) wog und äußerlich die unveränderte Struktur des Ausgangsmaterials aufwies, wurde

bei **175°**

erneut mit feuchtem Benzol in der üblichen Weise behandelt.

Wir erhielten:

Bei der 1. Extraktion: eine rötlichgelbe Benzollösung ohne Fluoreszenz; beim Abkühlen der heißen, klaren Lösung schied sich eine geringe Menge der gelblichen Flocken ab.

Sie enthielt 0,41 g = 0,8 % Extrakt, der weicher und etwas körniger als das bei 150° gewonnene Produkt, im übrigen aber von ähnlicher Beschaffenheit war. Die Menge des Öles war hier etwas größer als dort.

Bei der 2. Extraktion: eine rein gelbe, klare Lösung mit 0,46 g = 0,9 % eines vollkommen matten, weichen und mehr harzartigen Extrakts. Die Menge des Öles war ungefähr gleich der vorhin erhaltenen.

Bei der 3. Extraktion: eine Lösung mit 0,25 g = 0,5 % Extrakt mit den bei der 2. Extraktion festgestellten Eigenschaften und den ungefähr gleichen Ausbeute an dem Öl.

Der Torfrückstand betrug 41,6 g = 84,0%. Irgend eine Veränderung konnte an ihm nicht wahrgenommen werden.

In der bekannten Weise nochmals bei **200°** mit feuchtem Benzol extrahiert, gab er

bei der 1. Extraktion eine dunkelgelbe klare Lösung mit 0,57 g = 1,2% eines glänzenden, rotbraunen, durchscheinenden, homogenen, mäßig festen Extraktes, der ein farbloses Öl enthielt;

bei der 2. Extraktion eine Lösung mit den vorhin angegebenen Eigenschaften, die 0,35 g = 0,7% des bekannten Extraktes (+ Öl) enthielt.

Gleichzeitig wurde eine neue Torfprobe (50 g Velener Brenntorf mit 1,0% Wassergehalt) unmittelbar bei 200° mit feuchtem Benzol zweimal je ½ Stunde ausgezogen.

Die 1. Extraktion lieferte eine Lösung mit 5,47 g = 11,1% Extrakt (+ Öl). Lösung und Extrakt (+ Öl) stimmten in ihren Eigenschaften mit den Produkten überein, die wir im Einzelnen bei der 1. Druckextraktion bei 250° genauer beschrieben haben. 4,79 g Extrakt in der gleichfalls dort angegebenen Weise mit Äther extrahiert, enthielten 3,39 g = 70,8 % ätherlösliche Anteile.

Die 2. Extraktion gab 0,66 g = 1,3% Extrakt. Hinsichtlich der Lösung und des Extraktes gilt das vorhin Gesagte.

Der Torfruckstand, der ebenfalls sich nicht von dem bei 250° erhaltenen unterschied, betrug 36,5 g = 73,7%.

Bei **250°**. Angewandt 100 g Velener Brenntorf mit 1,0% Wassergehalt, 600 ccm Benzol und 15 ccm Wasser.

Der erste Druckextrakt betrug 10,07 g = 10,1% und hatte folgende Eigenschaften: SZ etwa 60; VZ 187; dunkelrotbraun, durchscheinend, nach Pech riechend, harzig, ziemlich weich, glanzend, nicht Fäden ziehend, beim Erhitzen im Kapillarrohr erweichte er

gegen 60° und schmolz bei 63°; zum kleinen Teil bestand er aus einem farblosen Öl, das im Vakuum überzugehen neigte, und einem geringen in Benzol schwer löslichen, schwarzen, festen, spröden und pulverisierbaren Teil, der erst gegen 100° erweichte und bei 105° schmolz.

Zur Bestimmung des ätherlöslichen Anteils wurde er analog den beim Extrakt A ausgeführten Versuchen 4 mal mit je 50 ccm Äther bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis der unlösliche Teil ein mattes, graues Pulver darstellte.

Wir erhielten 7,22 g = 72 % (bezogen auf den Extrakt) Ätherlösliches, das sich kaum von dem Benzolextrakt unterschied. Es enthielt ebenfalls das farblose Öl, jedoch nicht den festeren Teil vom Schmp. 105°. Der in Äther unlösliche, braune, pulverige, trockene, geruchfreie Rückstand erweichte gegen 74° und schmolz bei 80° zu einer dunklen Flüssigkeit.

Die zweite Druckextraktion lieferte 1,20 g = 1,2 % Extrakt. Beim Erhitzen im Kapillarrohr erweichte er gegen 60°, schmolz bei 62-63° und bestand gleichfalls aus dem bei Wasserbad-Temperatur im Vakuum zum Teil übergehenden, farblosen Öl, einem glänzenden und einem matten Teil. Sehr klebend und harzig, ließ er sich in der Wärme zu langen Fäden gut ausziehen.

Dreimal mit je 8 ccm Äther behandelt, ergab er 0,78 g = 64 % Extrakt von der gleichen Beschaffenheit und als Rückstand ein graubraunes, trockenes, schwach nach Pech riechendes Pulver vom Schmp. 102—105° nach vorherigem Erweichen bei 96°.

Bei der dritten Druckextraktion gewannen wir 0,60 g = 0,6 % Extrakt, der nach anfänglichem Erweichen bei 48° bereits bei 50° schmolz. Im übrigen unterschied er sich nicht von dem Extrakt der zweiten Extraktion. Der in Äther lösliche Anteil machte 0,42 g = 69 % aus. Nach seinen allgemeinen äußeren Eigenschaften war er mit dem entsprechenden Produkt des zweiten Auszuges identisch. Der graubraune pulverige Rückstand begann bei 98—99° zu erweichen und schmolz gegen 135°.

Die vierte Druckextraktion ergab 0,18 g = 0,2 % Extrakt mit den vorhin festgestellten Eigenschaften. 0,14 g = 80 % hiervon waren in Äther löslich.

Der verbliebene mattschwarze Torfrückstand betrug 53 g = 53,4 % und hatte zum Schluß genau die gleiche äußere Beschaffenheit wie nach der ersten Druckextraktion. Obwohl er äußerlich fast die nämliche Struktur aufwies wie der angewandte

Torf, war er doch in allen Teilen durchweg leicht bröcklig und gut pulverisierbar geworden, somit seines inneren Zusammenhangs beraubt worden.

Unter Luftabschluß erhitzt, lieferte er noch reichliche Mengen weißer bis gelblichbrauner brennbarer Gase und Dämpfe, die anfangs sauer, dann basich reagierten und Bleiacetatpapier schwärzten, und ein dunkles Teerprodukt.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Rückstand (25,17 g) angewandt, den wir von 50 g Velener Brenntorf mit 1,5% Wassergehalt erhielten, der erst 2, dann 5 weitere Stunden im Autoklaven mit je 600 ccm 96% Alkohol auf 250° erhitzt worden war. Nach 2stündigem Erhitzen mit 400 ccm Benzol auf 250° lieferte er eine dunkelrotbraune klare Lösung mit schwacher Fluoreszenz, die 0,36 g = 0,7% (berechnet auf die ursprünglich angewandte Torfmenge) Extrakt mit den bekannten Eigenschaften enthielt.

Der Torfrückstand 23,8 g = 48,3% war äußerlich nicht verändert.

Lauchhammer 5.

Es wurde der Torfrückstand (47,3 g) angewandt, der nach der Extraktion von 50 g Torf (0,2% Feuchtigkeit) mit Benzol im
:ben war.

Mit je 400 ccm Benzol + 10 ccm Wasser wurde er das erste Mal 1/2 Stunde, das zweite Mal 1 Stunde und zum Schluß wieder 1/2 Stunde auf 250° erhitzt. Auch hier ging die tiefdunkle Farbe des ersten Auszuges bei der 2. und 3. Extraktion mit abnehmender Fluoreszenz in Gelbbraun uber.

Wir erhielten bei der ersten Extraktion 8,22 g = 16,5% eines dunkelrotbraunen, glänzenden, bei Wasserbadtemperatur einschmelzbaren durchscheinenden, harzigen, weichen Extrakts, der ebenfalls aus 3 Teilen bestand: der Hauptmasse mit den soeben festgestellten allgemeinen Eigenschaften, einem farblosen, schon bei Wasserbadtemperatur im Vakuum ubergehenden Öl und einer mehr festen Substanz.

Der hieraus in der üblichen Weise bei Zimmertemperatur mit 165 ccm Ather gewonnene Extrakt betrug 5,79 g = 11,6% (bezogen auf den ursprünglich angewandten Torf) oder 70,5% (berechnet auf den Benzolextrakt) und stellte ein harzartiges Produkt dar, das im wesentlichen mit dem Benzolextrakt übereinstimmte.

Der in Äther unlösliche Rückstand: ein graubraunes, trockenes, auf dem Wasserbad einschmelzbares Pulver wog 1,96 g (= 3,9 % bezw. 23,9 %).

Die zweite Druckextraktion ergab 2,16 g = 4,3 % Extrakt, der dem ersten Auszug völlig glich. Der dritte Extrakt machte 0,61 g = 1,2 % aus und hatte die gleichen Eigenschaften wie die vorigen Auszüge.

Der matte, braunschwarze, bröcklige, weiche, leicht zerreibbare und rußende Torfrückstand 30,6 g = 61,4 % gab bei der Destillation Teer, brennbare Gase und Wasser.

b) Mit Alkohol.

Die Druckextraktion mit Alkohol wurde in der Weise ausgeführt, daß lufttrockener, bezw. bei 105° getrockneter Torf mit gewöhnlichem (96 %) Alkohol im Autoklaven 2 Stunden auf 200 bezw. 250° erhitzt wurde.

Nach Beendigung der Versuche war auch hier nur ein geringer Überdruck von schwach basischen und H_2S-freien Gasen vorhanden.

Die stets durch mehr oder weniger schwer lösliche, wachsartige, farblose bis gelblichweiße, voluminöse Flocken getrübten rotbraunen Extraktionslösungen wurden mit dem Rückstand aufgekocht, dieser 6 mal mit je 250 ccm heißem Alkohol ausgezogen und der Extrakt wie üblich bestimmt.

Die Bestimmung seiner benzollöslichen Anteile wurde in der Weise ausgeführt, daß der Extrakt so oft mit je 25 ccm Benzol aufgekocht wurde, bis das Filtrat nur noch rein gelb gefärbt war. Der unlösliche Rückstand wurde dann mit Soda bezw. Natronlauge auf seine saure Natur hin geprüft.

Der bei 105° getrocknete Torfruckstand gab in allen Fällen beim Erhitzen im Reagenzglas erst saure, dann basische, schließlich brennbare Gase und Dämpfe, Wasser und Teer. Er farbte heißes Benzol gelb bis orangerot und Natronlauge tief dunkel. Er war matt schwarz und leicht bröcklig, obwohl er außerlich noch die fast unveränderte Struktur des angewandten Torfes aufwies.

Velener Brenntorf bei 200°.

Es ergaben 50 g Torf mit 1,5 bezw. 0,9 % Wassergehalt 30,7 g = 62,2 % bezw. 31,5 g = 63,6 % Torfruckstand[1]) und

[1]) Wurden die Torfruckstände nochmals mit 250 ccm kochendem Alkohol ausgewaschen, so gingen nur noch 0,15 g = 0,3 % bezw 0,14 g = 0,3 % Extrakt in Losung, so daß die gesamte Extraktmenge in einem Falle 27,9 %, im andern 27,3 % betrug

1353

13,59 g = 27,6 % bezw. 13,35 g = 27,0 % Extrakt mit folgenden Eigenschaften: glänzend, dunkelbraun, durchsichtig, auf dem Wasserbad zu einer dunklen, zähen Flüssigkeit einschmelzbar, stark nach Pech riechend und harzig, er enthielt auch das bei den Benzoldruckextrakten beobachtete farblose Öl und einen graubraunen, pulverigen, trockenen Bestandteil, der sich nur schwer in Alkohol, leicht in Benzol, in Alkali kaum löste. Beim langsamen Erhitzen im Kapillarrohr schmolz er nach vorherigem Erweichen bei 70° gegen 80° und verhielt sich im übrigen wie Montanwachs, war jedoch im Vergleich zu diesem in Alkohol leichter löslich. Die SZ des Extraktes war etwa 14.

Zur Bestimmung der ätherlöslichen Anteile wurden 1,17 g Extrakt viermal mit je 25 ccm Äther in der üblichen Weise bei Zimmertemperatur behandelt. Das schwach grün fluoreszierende, dunkelrote Filtrat enthielt 0,46 g = 40% (bez. auf Extrakt) Extrakt, mit dem Schmp. 130° unter Zersetzung, nachdem er vorher stark zusammengesintert und bei 105° zähflüssig geworden war. In den allgemeinen Eigenschaften glich er dem Alkoholextrakt.

Velener Brenntorf bei 250°.

Aus 50 g Torf mit 1,5% Wasser wurden 28,2 g = 57,2% Torfrückstand und 13,91 g = 28,2% Extrakt mit der SZ: 47, VZ: 230, im übrigen aber mit den vorhin festgestellten Eigenschaften gewonnen.

Zur Bestimmung der benzollöslichen Anteile wurden 6,27 g Extrakt neunmal mit je 25 ccm Benzol ausgezogen. Wir erhielten 4,12 g = 65,6% Extrakt, der äußerlich sich nicht von dem Alkoholextrakt unterschied. Der Rückstand löste sich bis auf einen sehr kleinen Teil in 5 n. NaOH. Nach dem Ansäuern mit HCl konnten jedoch nur 0,37 g = 6% (ber. auf angewandten Extrakt) saure Anteile in Form voluminöser rostbrauner Flocken wiedergewonnen werden.

Wurde der soeben erhaltene Torfrückstand fünf weitere Stunden bei 250° und 75 Atm. mit Alkohol erhitzt, so konnten noch 2,3 g = 4,6% des gleichen Extraktes erzielt werden.

Der außerlich nicht veranderte Torfruckstand betrug jetzt 25,17 g = 51,1 %. Benzol wurde durch ihn beim nochmaligen Aufkochen deutlich gelb gefärbt. Mit heißer 5 n. Natronlauge behandelt, färbte er diese tiefrotbraun. Beim Ansäuern des Filtrates fielen jedoch nur geringe Mengen rostbrauner Flocken aus. Trocken destilliert, lieferte er noch Teer.

Der bei der Druckextraktion mit Benzol 2 Stunden bei 250° im Autoklaven verbliebene Torfrückstand von 100 g Velener Brenntorf mit 1,0 % Wassergehalt ergab 51,6 g = 51,9 % eines anscheinend unveränderten Torfrückstandes und 2,13 g = 2,1 % Extrakt (bezogen auf die ursprüngliche Torfmenge), der dem erhaltenen Alkoholextrakt völlig glich.

Velen Nr. 2.

2 Versuche mit 50 g Torf mit 13,9 % Wassergehalt lieferten 25,0 g = 58,1 % bezw. 24,7 g = 57,2 % Torfrückstand und 11,85 g = 27,5 % bezw. 10,61 g = 24,6 % Extrakt[1]), der bis auf eine gewisse körnige Beschaffenheit mit den vorhin erzielten Extrakten übereinstimmte[2]).

Velen Nr. 2.

Lufttrockener Torf mit 13,9 % Wassergehalt wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in gleicher Weise mit Alkohol im Autoklaven behandelt. Aus 100 (bezw. 50 g) des lufttrockenen Materials wurden 53,2 g = 61,8 % (bezw. 26,1 g = 60,6 %) des üblichen Torfrückstandes und 18,71 g = 21,7 % (bezw. 8,99 g = 20,9 %) Extrakt erhalten[3]).

Zur Bestimmung des benzollöslichen Anteils wurden 8,01 g Extrakt zwölfmal mit je 25 ccm Benzol ausgekocht. Wir

[1]) Die Differenz von 2,9 % war wohl auf die erhebliche Verschiedenheit der sehr ungleich zusammengesetzten Torfproben zurückzuführen.

[2]) Zur Untersuchung, ob im Vak. bei Wasserbad-Temp. bereits erhebliche Mengen des schon mehrfach erwähnten farblosen Öls übergingen, wurde der Extrakt 4 Stunden im Haus-Vak. auf dem Wasserbad erwärmt:

		Dauer des Erwärmens i. Vak.	Gewichtsdifferenz
Kolben + Extrakt	88,2990 g		
		15 Minuten	0,1862 g
	88,1128 „		
		30 „	0,3948 „
	87,7180 „		
		15 „	0,1980 „
	87,5200 „		
		15 „	0,0400 „
	87,4700 „		
		15 „	0,0730 „
	87,3970 „		
		2 1/2 Stunde	0,3080 „
	87,0890 „		
Kolben leer	68,9260 „		
Extrakt	18,1630 g	4 Stunden	1,2000 g

Es gehen also in 4 Stunden und zwar in immer geringer werdenden Mengen rund 2 % Extrakt (bezogen auf Torf) im Vakuum verloren

[3]) Beim 5 1/2 stündigen Evakuieren auf dem Wasserbad verlor er 1,1784 g an Gewicht, während sich in der Vorlage nur 0,0378 g eines klaren, fast rötlichbraunen, öligen Destillates angesammelt hatten.

erhielten 5,13 g = 64 % Extrakt, der eine matte, trübe, rotbraune, schwach durchsichtige, nach Pech riechende, weiche, klebende, weniger harzige, bei Wasserbadtemperatur einschmelzbare Substanz darstellte, die das farblose Öl enthielt.

In 5 n. Natronlauge war er nur zum kleinen Teil mit rötlichgelber Farbe unter Zurücklassung eines trockenen, braunen Pulvers löslich. Der benzolunlösliche braune pulverige Rückstand 2,90 g = 36 % stellte nach dem Umlösen aus Alkohol einen glänzenden, schwarzen, durchsichtigen, bei Wasserbadtemperatur mäßig flüssigen, geruchfreien, wachsweichen Stoff dar.

Der soeben erhaltene Torfrückstand (53,2 g) ergab nach weiterer 4 stündiger Extraktion mit Alkohol bei 250° noch 4,32 g = 5,0 % des gleichen Extraktes, der sich bis auf eine dunklere Substanz in Benzol mit gelber Farbe löste, und 46,6 g = 54,1 % eines anscheinend unveränderten Torfrückstandes.

Wurde dieser noch 8 Stunden mit Alkohol in der gleichen Weise behandelt, so konnten noch 2,01 g = 2,3 % eines schmutzigbraunen bis schwarzen mit zahlreichen kleinen festen Teilchen untermischten Extraktes mit den im übrigen bereits bekannten Eigenschaften und 43,8 g = 50,8 % Torfrückstand erhalten werden, der dem angewandten Material vollkommen glich. Mit Alkali konnten ihm in der Wärme geringe Mengen huminsäureartiger Bestandteile entzogen werden.

Zusammenfassung.

Es wurden eingehende Untersuchungen durchgeführt uber die Ausbeuten und allgemeinen Eigenschaften der Extrakte, die aus Torfen verschiedener Herkommen und verschiedener Tiefen durch Extraktionen mit Benzol oder Alkohol oder Gemischen dieser beiden bei verschiedensten Temperaturen erhalten worden waren. Im wesentlichen waren die Ergebnisse folgende:

1. Die Ausbeute an Bitumen ist abhängig einmal von dem Torfvorkommen, dann aber auch von dem Alter des Torfes derart, daß die ältesten Schichten höhere Bitumenausbeuten ergeben als die jüngeren des gleichen Profils. Hierbei wurden schon bei der Soxhletextraktion Ausbeuten bis zu 12 % Extrakt erhalten, die durch Extraktionen mit Alkohol-Benzolgemischen oder bei höheren Temperaturen ganz erheblich gesteigert werden konnten. Wird der Torf vorher bei 100° getrocknet, so sind

die Ausbeuten bedeutend geringer und können durch erneute Zugabe von Wasser nicht erhöht werden, wie dies z. B. bei den Braunkohlen der Fall ist.

2. Die im Soxhlet mit Benzol erhaltenen Extrakte entsprechen dem Bitumen der Braunkohlen und sind ölfrei, während die von 150° ab gewonnenen Extrakte Öl enthalten, das durch eine Zersetzung entstanden sein muß und dessen Menge mit zunehmender Extraktionstemperatur langsam größer wird.
3. Die im Soxhlet mit Alkohol gewonnenen Auszüge schmelzen im allgemeinen erst bei höherer Temperatur als die entsprechenden Benzolextrakte. Ihre benzollöslichen Anteile stehen zu den in Alkali löslichen Bestandteilen anscheinend in einem für das Torfprofil bestimmten Gewichtsverhältnis.

   Die bei höherer Temperatur erhaltenen Extrakte unterscheiden sich im Aussehen kaum von den Benzolextrakten. Die im Vergleich zu diesen erheblich größeren Ausbeuten werden auf eine Einwirkung des Alkohols auf die bei der Druckextraktion entstandenen flüchtigen Produkte zurückgeführt.
4. Durch Anwendung von Temperaturen, die über 200° liegen, wird die Ausbeute an Extrakt nicht mehr gesteigert und bleibt etwa dieselbe auch bei 250°, während dagegen der Torfrückstand abnimmt, was nur auf Zersetzung unter Bildung von Wasser und flüchtigen Produkten zurückgeführt werden kann.

Mülheim-Ruhr, Juli 1920.

---

2. Über die Extraktion des Torfes mit Phenol.

Von

Wilhelm Schneider und **Albert Schellenberg.**

Nach Guignet[1]) liefert bekanntlich die Extraktion der Steinkohle mit Phenol eine wesentlich höhere Ausbeute an Extrakt als bei Anwendung der üblichen Lösungsmittel (Benzol, Alkohol, Benzin usw.), wobei es dahingestellt sein mag, ob bei Verwendung des Phenols nicht auch chemische Reaktionen eintreten.

Einen solchen Extraktionsversuch unter Benutzung von Phenol haben wir auch mit lufttrockenem Velener Brenntorf[2]) (Menge an Extrakt A + B 12 %) ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 50 g des Torfes (13,4 % Wassergehalt) 2 Tage im Luftbad mit 100 g Phenol bei aufgesetztem Kühlrohr zum Sieden erhitzt, wobei sich schon in kurzer Zeit die Lösung tiefdunkel färbte. Nach Beendigung des Versuches wurde der noch heiße Kolbeninhalt unter Benutzung einer heißen Nutsche in Lösung und Rückstand getrennt und letzterer noch zweimal mit je 50 g heißem Phenol ausgewaschen und dann durch Destillation mit Wasserdampf vom anhaftenden Phenol befreit. Die Ausbeute an Torfrückstand betrug nach dem Trocknen bei 105° 15,7 g, das sind 36,3 % (berechnet auf bei 105° getrockneten Torf).

Zur Gewinnung der in Lösung gegangenen Produkte und zur Entfernung des Phenols wurde ein Teil des Filtrates mit Wasserdampf destilliert, ein zweiter Teil der Vakuumdestillation bei 70 mm Druck und 110° Höchsttemperatur unterworfen. Die Menge an erhaltenem phenolfreien Extrakt betrug im ersteren Falle 18,2 %, bezogen auf bei 105° getrockneten Torf, im zweiten Falle 18,3 %; es wurden also sowohl nach dem einen als nach dem anderen Aufarbeitungsverfahren dieselben Werte erhalten und zwar Werte, die

[1]) Abh Kohle **1**, 51 (1915/16).

[2]) Nähere Beschreibung Seite 94.

um 50 % höher waren, als die Ausbeuten bei der Benzoldruckextraktion betrugen. Der Aschegehalt der Phenolextrakte war nur gering (1/2 %). Auffällig ist hierbei, daß die Menge der zurückerhaltenen Produkte im ganzen nur 36 + 18 = 54 % der ursprünglichen Torfsubstanz betragen hat, so daß also bei der langen Behandlung des Torfes bei 180° recht reichliche Mengen von leicht flüchtigen Substanzen entstanden sein müssen, die beim Vertreiben des Phenols in das Destillat mit übergegangen sind. Wenn vielleicht auch beim 2tägigen Erhitzen auf 180° Gase entstanden sein mögen, so kann nach allen unsern Erfahrungen bei der Erhitzung von Torf auf diese Temperatur deren Menge doch nur gering sein.

Der Torfrückstand bildete nach dem Trocknen bei 105° ein mattbraunes, sehr lockeres, feinfaseriges, leicht zerreibbares Produkt, das beim Erhitzen unter Luftabschluß Teer, Wasser, saure und basische brennbare Gase und Dämpfe lieferte. Beim Kochen mit Benzol wurde dieses kaum, beim Kochen mit Alkohol letzterer deutlich gelb gefärbt. Huminsäuren waren noch in reichlicher Menge vorhanden, denn beim Behandeln mit Alkalien färbte sich die alkalische Lösung tiefbraun.

Unterschied sich im großen und ganzen, wenigstens den äußeren Eigenschaften nach, der Torfrückstand kaum von den Rückständen, die bei der Druckextraktion mit Benzol oder auch den sonstigen Extraktionen erhalten worden waren, so lagen die Verhältnisse bezüglich der Extrakte wesentlich anders. Diese bildeten glänzende, fast schwarze, spröde Substanzen, die zwar in ihrem Aussehen den sonstigen Extrakten mehr oder weniger ähnelten, sich aber durch ihren bedeutend höheren Schmelzpunkt von ihnen unterschieden; denn während letztere Schmelzpunkte besaßen, die unter 100° lagen, schm
zu einer zähflüssigen Masse, nachdem allerdings die ersten Anteile schon unter 100° erweichten. Es handelte sich also nicht etwa um einheitliche Substanzen, was auch aus den später erwähnten Löslichkeitsergebnissen hervorging. Bei der trockenen Destillation lieferte der Extrakt die üblichen Schwelprodukte. In heißem Alkohol ging er bis auf einen braunen pulverigen Rückstand mit dunkelrotbrauner Farbe in Lösung, woraus sich dann beim Erkalten schwach gelblich gefärbte Flocken ausschieden. Der Alkoholextrakt war von dunkler, spröder, durchscheinender Beschaffenheit und zeigte hohen Glanz. In heißem Benzol war der Extrakt bis auf ein braunes Pulver mit dunkelrotbrauner Farbe löslich.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß ähnlich wie Steinkohle auch Torf bei der Extraktion mit Phenol eine höhere Ausbeute an Extrakt lieferte, als unter Anwendung anderer Lösungsmittel (auch der Extraktion bei 250° mit Benzol) bisher gefunden wurde. Doch zeigen die erhaltenen Extrakte bedeutend höhere Schmelzpunkte als die andern Extraktionsprodukte, was entweder auf ein spezifisches Lösungsvermögen des Phenols gegenüber bestimmten Stoffen in der Torfsubstanz zurückgeführt werden muß oder aber auch möglicherweise seinen Grund darin hat, daß eine chemische Einwirkung des reaktionsfahigen Extraktionsmittels auf die Torfsubstanz eingetreten ist.

Mülheim-Ruhr, Juli 1920.

---

3. Über das Verhalten des Torfes gegen verschiedene für Cellulose charakteristische Lösungsmittel.

Von

Wilhelm Schneider und **Albert Schellenberg.**

Je nach dem erreichten Zersetzungsstadium enthält der Torf, wie es schon Tollens und v. Feilitzen durch Versuche festgestellt haben[1], größere oder geringere Mengen Cellulose.

Außerdem ist nach Ekenberg[2]) im Torf noch eine Hydratcellulose[3]) bis zu 1,2 % vorhanden. Durch diese bekannten Tatsachen veranlaßt, haben wir zu unserer Orientierung das Verhalten des Torfes solchen Lösungsmitteln gegenüber geprüft, die imstande sind, Cellulose zu lösen. Wir behandelten deshalb die Torfproben sowohl mittels Schwefelkohlenstoffs und Natronlauge zwecks Gewinnung löslicher Xanthogensäureester als auch mit Schweizers Reagens (Kupferoxyd-Ammoniak) und mit Zinkchlorid.

Zunächst mußte man erwarten, daß vorhandene Cellulose durch die genannten Mittel in Lösung zu bringen war. Inwieweit die eigentliche Torfsubstanz selbst hierbei angegriffen — gelöst — wurde, war nach dei
unbedingt vorauszusagen. ...
der Cellulose vorhanden sein, die noch die Löslichkeit in den genannten Mitteln zeigten, aber nicht mehr nach den bekannten

---

[1]) Sie stellten z. B im Torf vom Speckener Moor aus einer Tiefe von 0,2—1 m 15,37 % Cellulose fest, dagegen fanden sie bei 1—2 m Tiefe nur 6,64—7,1 % Cellulose, im nicht vertorften Sphagnum cuspidatum dagegen 21 % (Hoering, l. c. S 25 u 229 und Journ f. Landw. 1898, 12, s. a. B. 30, 2571 u C 1898, I, 35), indem sie nach Lange (Zeitschr. f. angew. Chem 1896, 714 und Zeitschr. f. physiol. Chem **14**, 288) durch Erhitzen des Torfes mit starker Kalilauge bis zur Trockne bei 180° und Wägung der in Wasser ungelöst bleibenden Cellulose diese bestimmten.

[2]) Hoering, l c. 229 und Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reich. Berlin 1909, S. 409.

[3]) Schwalbe, Die Chemie der Cellulose Berlin 1911, S 160.

Methoden als Cellulose bestimmbar waren. Der experimentelle Versuch mußte hier entscheiden. Wenn auch diese orientierenden Versuche keine eindeutigen Resultate ergeben haben, da bei den Torfproben auch mit der Anwesenheit freier Huminsäuren und anscheinend auch mit schon durch Alkalien in der Kälte leicht aufspaltbaren Anhydroprodukten derselben zu rechnen ist, die dann bei Anwesenheit von Alkalien (Viskoselösung) oder Ammoniak (Schweizers Reagens) in Lösung gehen, so haben doch die Versuche zu dem Ergebnis gefuhrt, daß ein Vorhandensein von derartigen Veränderungsprodukten der Cellulose, wie oben angegeben, in nennenswerten Mengen nicht in Frage kommt.

Die wiedergewonnenen Torfrückstände waren fast genau so beschaffen wie die, die wir erhalten hatten, wenn Torf unter ähnlichen Versuchsbedingungen mit Natronlauge bezw. Ammoniak allein behandelt worden war. Die durch Säuren aus den betreffenden Lösungen abgeschiedenen Stoffe waren wenigstens ihren außeren Eigenschaften nach den gleichfalls dort erzielten huminsäureartigen Produkten zuzuzahlen. In quantitativer Hinsicht erhielten wir im großen und ganzen ebensoviel Torfrückstand als bei den in ähnlicher Weise angesetzten Versuchen mit wässerigen Alkalien allein. Dies zeigt folgende kleine Zusammenstellung:

Bezeichnung der Torfprobe	Ungelost gebliebener Torfrückstand in % nach der Behandlung mit			
	NaOH allein	Xanthogensaure	NH_3 allein	Schweizers Reagens
Velen Nr. 1 .	85	83	94	70
Velen Nr. 2 .	74	69	88	83

Wie man sieht, sind im allgemeinen die Differenzen bei der Behandlung des Torfes einerseits mit Natronlauge allein (in der Kalte) und mit Xanthogensäure und andererseits mit Ammoniaklösung allein und mit Schweizers Reagens nur gering, mit Ausnahme des Versuches Velen Nr. 1 mit Schweizers Reagens. Durchgangig sind jedenfalls die nach Behandlung der Torfe mit Celluloselösungsmitteln erhaltenen Ausbeuten an Torfruckstanden niedriger als beim Behandeln mit Alkalien allein. Ob diese niedrigen Werte im ersteren Falle ausschließlich auf das Herauslösen der Cellulose zuruckzuführen sind oder ob auch durch die verschiedene Konzentration

der Lauge[1]) und der ungleich längeren Versuchsdauer bei Anwendung der Viskoselösung oder von Schweizers Reagens diese Unterschiede teilweise wenigstens zu erklären sind, mag dahingestellt bleiben.

Auf die Verschiedenheiten in der Lösungsfähigkeit von Xanthogensäure und Schweizers Reagens gegenüber der gleichen Torfprobe sei an Hand der Tafel hingewiesen, doch scheinen diese auf verschieden starke Einwirkung der Natronlauge und der ammoniakalischen Lösung begründet zu sein und nicht auf das spez. Lösungsvermögen der Xanthogensäure oder von Schweizers Reagens. Der Versuch mit Velen 1 und Schweizers Reagens fällt allerdings in seinen Ergebnissen heraus, doch scheint eine Wiederholung dieses Versuches notwendig, ehe daraus irgendwelche Schlüsse gezogen werden können.

Versuchsteil.

Als Ausgangsmaterialien benutzten wir Velener Torf Nr. 1 (oberste Schicht) und Nr. 2 (mittlere Schicht). Gleichzeitig setzten wir Parallelversuche mit Watte und Filtrierpapier an, um eine Kontrolle für richtiges Arbeiten und Vergleichsergebnisse zu haben.

1. Versuche mit Xanthogensäure als Lösungsmittel.

Nach Angabe von Schwalbe[2]) wurden 10 g Watte, 10 g Filtrierpapier, 25 g Velen Nr. 1 (mit 13,8 % Feuchtigkeit) und 25 g Velen Nr. 2[3]) (mit 13,9 % Feuchtigkeit) mit je 220 ccm 5 n. Natronlauge gut verrührt und etwa 16 Stunden sich selbst überlassen. Da das für die weitere Behandlung angegebene Abschleudern der Ruckstände — bis sie noch das dreifache ihres Gewichtes an Lauge enthielten — hier infolge ihrer Beschaffenheit nicht möglich war, wurden sie durch möglichst weitgehendes Abpressen auf der Nutsche von der Lauge befreit und dann mit Schwefelkohlenstoff versetzt.

Die erhaltenen aufgequollenen Nutschenrückstände von Watte und Filtrierpapier (je etwa 40 g) färbten sich nach Zusatz von je 5 ccm Schwefelkohlenstoff bald gelb und bildeten bereits nach

[1]) Bei den Losungsversuchen arbeiteten wir mit 5 prozentigen Alkalilösungen, bei dem Xanthogensaureversuch z. B. mit 20 prozentiger Natronlauge.

[2]) Die Chemie der Cellulose 1911, S 332.

[3]) Nähere Beschreibung Seite 94

2 Stunden eine gelbe bis rötlichgelbe, gelatinöse, klebrige Masse, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischte und aus welcher die gelöste Cellulose durch Säuren und Salze abgeschieden werden konnte. Nach 8 Wochen bestand das erhaltene Wattereaktionsprodukt aus einem gummiartigen, festen, wenig elastischen, dunkel orangefarbigen Kuchen und einer gleichgefarbten wässerigen Flüssigkeit. Der Geruch nach Schwefelkohlenstoff war nicht mehr wahrzunehmen. In Wasser ging jetzt nur wenig mit gelber Farbe in Lösung, der unlösliche Teil hatte bis auf die blaugrüne Färbung die gleichen Eigenschaften wie der oben erwähnte Kuchen. Beim Digerieren mit Alkohol ging ein kleiner Teil unter Zurücklassung eines braunen, harten und spröden Körpers mit gelber Farbe in Lösung. In verdünnter Salzsäure zerfiel er unter Entwicklung von H_2S und SO_2 zu einem gelblichweißen Pulver.

Das Reaktionsprodukt des Filtrierpapieres hatte sich nach 8 Wochen in einen gelblichgrünen Kuchen mit den gleichen Eigenschaften umgewandelt[1]).

Die möglichst weitgehend abgepreßten Torfproben, deren Filtrate nach dem Ansäuern 0,7 g = 3,15 % (bezogen auf bei 105° getrockneten Torf Velen Nr. 1) bezw. 0,5 g = 2,32 % (bezogen auf bei 105° getrockneten Torf Velen Nr. 2) Huminsäuren lieferten, wurden entsprechend ihrem Gewichte (Torf + Natronlauge) mit 13 bezw. 25 g Schwefelkohlenstoff übergossen. — Selbst nach 12stündiger Einwirkung hatte sich der Torf im Gegensatz zu den Celluloseprodukten nicht wesentlich verändert und lieferte ein tiefdunkles Filtrat, aus dem mit Säuren in der üblichen Weise nur huminsäureartige Produkte gefällt werden konnten (Reagensglasversuch). — Auch nach achtwöchigem Stehen war irgendeine bemerkenswerte Veranderung am Torf nicht wahrzunehmen.

Die Torfrückstände wurden nun auf der Nutsche bezw. durch Abschleudern solange mit Wasser ausgewaschen, bis das letzte Waschwasser nur noch schwach gefärbt war. Der leicht zerreibbare, dunkelbraune, sonst aber, wenigstens dem äußeren Anschein nach, unveränderte Rückstand (von Velen 1. 17,9 g = 83,0 %, von Velen 2: 14,8 g = 68,7 %) stellte eine teils matte, teils glänzende, harte, spröde, schwarze Kruste dar. Bei der trockenen Destillation lieferten beide die üblichen Destillationsprodukte: Wasser, Teer und brennbare Gase. Alkalilösungen

[1]) Beide stellten die bekannten Zersetzungsprodukte der Viskoselösung dar

wurden durch sie in der Wärme tiefrotbraun, Alkohol und Benzol in der Wärme deutlich gelb gefärbt. Die auf diese Weise gewonnenen Benzol- und Alkoholextrakte waren von gelblichweißer, schwachdurchsichtiger, wachsartiger Beschaffenheit. Aus den klaren Filtraten fällte Salzsäure die bekannten Huminsäuren, die durch Schwefelteilchen stark verunreinigt waren (Velen Nr. 1: 10,5%, Velen Nr. 2: 32% unreine Huminsäuren).

2. Versuche mit Schweizers Reagens.

Das zu diesen Versuchen benutzte Reagens wurde in der Weise hergestellt, daß 25 g krist. Kupfersulfat in 800 ccm Wasser aufgelöst und hieraus das Kupferhydroxyd mit etwa 20 ccm 5 n. Natronlauge gefällt wurde. Der erhaltene hellgrünblaue Niederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen (Ausbleiben der H_2SO_4-Reaktion mit $BaCl_2$) mit 400 ccm 21prozentigem Ammoniak über Nacht im Eisschrank sich überlassen und durch nachfolgendes Einleiten von Ammoniak unter Eiskühlung gelöst, so daß die klare, blaue Lösung im Liter etwa 15 g Kupfer und 210 g NH_3 enthielt[1]).

Zu je 3 g Watte (Kriegswatte), Filtrierpapier, mit Benzol im Soxhlet vorextrahiertem und bei 105° getrocknetem Velen Torf Nr. 1 und 2 wurden je 100 ccm des Reagens hinzugefügt und mehrere Wochen bei Zimmertemperatur sich überlassen. Watte und Filtrierpapier waren zum weitaus größten Teil in Lösung gegangen, ihre Lösungen waren von tiefblauer Farbe. Die Torfproben hatten sich bis auf einen stattgefundenen Farbumschlag der Lösung in dunkelgrün kaum verändert.

Die Rückstände wurden abgeschleudert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Sie betrugen bei

Watte:	0,6 g,	Eigenschaften:	stark verfilzt, nur schwach gefärbt.
Filtrierpapier	1,3 g	„	desgl.
Velen 1:	2,1 g	„	durchweg matt dunkelbraun, sehr leicht zerreibbar, mit kaum veränderter Torfstruktur.

[1]) Schwalbe, l. c S. 145 u. f

Velen 2:	2,5 g,	Eigenschaften:	braunschwarz, härter als Velen 1, jedoch auch leicht pulverisierbar mit gleichfalls gut erhaltener Struktur.

Die aus den Filtraten durch Abscheidung mit Salzsäure erhaltenen Niederschläge waren bei Watte: zartweiß, flockig, von stärkeähnlichem Aussehen; Filtrierpapier: weiße, teils etwas zusammengeballte Flocken; Velen 1 und 2: rostbraune, huminsäureartige, voluminöse Flocken. Die Ausbeuten betrugen nach dem Trocknen bei 105° bei

Watte:	1,5 g,	Eigenschaften:	schwarzes[1]), hartes, etwas glanzendes, grobkörniges Pulver, das im Aussehen getrockneten Huminsäuren völlig glich, das sich aber nur schwer selbst in heißer Natronlauge löste.
Filtrierpapier:	1,6 g	„	gelblichweißes, hartes grobkörniges Pulver, das im Aussehen der Grütze ähnelte.
Velen 1:	0,25 g	Eigen-	Nach der äußeren Beschaffenheit den Huminsäuren zuzurechnen, doch gingen sie im Gegensatz zu diesen in heißer Natronlauge auch bei längerem Digerieren nicht vollständig in Lösung.
Velen 2:	0,25 g	schaften:	

3. Mit Zinkchlorid.

Je 0,5 g Watte und Velen 2 (mit einem Wassergehalt von etwa 14%) wurden mit 10 g Zinkchlorid in 10 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwarmt.

Während die Watte bereits nach kurzer Zeit in einen gelatinösen Zustand überging und so in jedem Verhaltnis mit Wasser mischbar war, hatte sich der Torf kaum verändert.

---

[1]) Die schwarze Farbung nach dem Trocknen bei 105° muß wahrscheinlich auf eine Einwirkung noch in geringen Mengen vorhanden gewesener freier Säure in der Hitze zurückgeführt werden

Aus den klaren farblosen Filtraten schied Salzsäure bei Watte einen starken, weißen, flockigen Niederschlag, beim Torf nur eine sehr geringe Menge eines gelblichen flockigen Niederschlages ab.

Der Torfrückstand (bei 105° getrocknet) betrug 0,36 g = 84%. Er war gleichmäßig braun, sehr leicht zerreibbar, porös mit unveränderter Struktur, im pulverisierten Zustande seiner äußeren Beschaffenheit nach Braunkohle ähnlich.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten zweier Torfproben (Velen Nr. 1 und 2) gegenüber den bekannten Celluloselösungsmitteln (Xanthogensäure, Schweizers Reagens, Zinkchlorid) geprüft und festgestellt, daß eine wesentliche Lösungsfähigkeit gegenüber der Torfsubstanz nicht bestand. Die Ausbeuten an ungelöster Torfsubstanz waren nur um ein weniges geringer als die Mengen, die bei den Versuchen mit Alkalien allein erhalten worden waren.

Mülheim-Ruhr, September 1920.

4. Über die Löslichkeit von Montanwachs (entharzt), Montanharz und Extrakt B in flüssiger schwefliger Säure.

Von

Wilhelm Schneider.

Es war gelegentlich einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt worden, daß das Montanharz im Gegensatz zu dem reinen Montanwachs und dem Bitumen B[2]) in schwefliger Säure sehr leicht löslich, die beiden zuletzt genannten Produkte dagegen darin nur schwer oder gar nicht löslich waren. Diese Angaben wurden auf Grund zunächst qualitativ durchgeführter Untersuchungen gemacht, doch haben wir später zur genaueren Feststellung der Verhältnisse die Untersuchung nochmals unter quantitativen Bedingungen wiederholt.

Zu diesem Zweck wurde 1 g der fein pulverisierten Substanz mit 20 ccm flüssiger schwefliger Säure etwa 5 Minuten in der Kälte gut durchgeschüttelt und hierauf filtriert.

1. Löslichkeit von Montanharz in flüssiger schwefliger Säure.

1,081 g Montanharz ergaben unter obigen Bedingungen 0,165 g in schwefliger Säure unlösliche Produkte, das sind 15 %. Es löste sich also das benutzte Montanharz, unter den genannten Bedingungen wenigstens, noch nicht völlig in schwefliger Säure. Jedoch wird dies weniger auf einen Gehalt an Montanwachs [illegible]ren sein, da selbst dieser Rückstand noch deutlich [illegible] urchsichtig war. Außerdem besaß er an der Oberfläche hohen Glanz. Als eine Probe des Produktes nochmals mit flüssiger schwefliger Säure behandelt wurde, ging der größere Teil in Lösung, so daß man also allem Anschein nach mit

---

1) Abh. Kohle 3, 345 (1918).

2) Abh Kohle 3, 349 (1918).

etwas größeren Mengen schwefliger Säure arbeiten muß, um das Montanharz völlig in Lösung zu bringen. Anderseits besteht natürlich, da die Trennung mit Lösungsmitteln, wie wir sie bei der Herstellung des Montanharzes benützt haben, kaum ganz quantitativ ist, die Möglichkeit, daß schließlich doch, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, das angewandte Montanharz noch durch etwas Montanwachs verunreinigt ist; doch weist die Eigenschaft des ungelösten Rückstandes, harzartig durchsichtig und nicht im geringsten milchig getrübt zu sein, nicht auf die Anwesenheit von Montanwachs hin.

2. Löslichkeit von reinem Montanwachs in schwefliger Säure.

1,165 g reines Montanwachs in der gleichen Weise behandelt erwies sich in flüssiger schwefliger Säure als völlig unlöslich.

3. Löslichkeit von Extrakt B in schwefliger Säure.

1,045 g Extrakt B ergaben 0,817 g ungelösten Rückstand, das sind 78%. Der Unterschied, daß das reine Montanwachs unlöslich, der Extrakt B zu 22% löslich ist, ist darauf zurückzuführen, daß der Extrakt B ähnlich wie das rohe Montanwachs aus einem harzartigen und einem wachsartigen Anteil besteht und zwar von ersterem ungefähr 19%[1]) enthält, und daß mithin die teilweise Löslichkeit des Extraktes B in flüssiger schwefliger Säure auf die Anwesenheit und die Löslichkeit dieses Harzes zurückzuführen ist.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die schweflige Säure eine recht
und Montanwachs gestattet.

Mülheim-Ruhr, Februar 1920.

---

[1]) Abh. Kohle 3, 349 (1918)

5. Über die Extraktion von Braunkohle mit Aceton.

Von

Wilhelm Schneider.

Vor einiger Zeit berichtete E. Donath, Brünn, in der „Brennstoff-Chemie"[1]), daß er anstelle von Benzol Aceton als Extraktionsmittel für die Gewinnung des Montanwachses anwandte und unter Benutzung böhmischer Braunkohle die gleichen Ausbeuten wie mit Benzol erhielt.

Er gibt wörtlich an:

„Die Montanwachsausbeute mit Aceton war die gleiche wie „mit Benzol. Die mit Aceton extrahierten Braunkohlen gaben „bei nachheriger Extraktion mit Benzol keine weiteren Be-„standteile mehr an dieses ab."

Und weiter:

„Die Extraktion mit Aceton dürfte meines Erachtens manche „Vorteile gegenüber der mit Benzol haben."

Nach seiner Abhandlung muß man fast annehmen, daß er der Ansicht ist, daß man ganz allgemein für die Montanwachsgewinnung Benzol durch Aceton ersetzen kann und daß die von ihm bei den angewandten böhmischen Braunkohlen gemachte Erfahrung, gleiche Extraktausbeuten mit Aceton und mit Benzol zu erhalten, überhaupt für alle Braunkohlen gilt. Auch ohne daß es noch besonderer experimenteller Beweise hierüber bedarf, muß eine derartige Ansicht als irrig bezeichnet werden, da sie den schon früher von Graefe[2]) erhaltenen Versuchsergebnissen über die Einwirkung von verschiedenen Lösungsmitteln auf Braunkohle widerspricht, nämlich dem Ergebnis, daß Aceton nicht ein derartiges Lösungsvermögen für das Braunkohlenbitumen besitzt wie das Benzol. Die hier im Institut und auch von anderer Seite gemachten Beobachtungen

[1]) Brennstoff-Chemie 1, 86 (1920).
[2]) Braunkohle 6, 219 (1908).

haben gezeigt, daß das extrahierbare Braunkohlenbitumen je nach seinem Gehalte an Wachs und an Harz sich gegenüber den angewandten Lösungsmitteln ganz verschieden verhalten muß, da bekanntlich das sogenannte Montanharz in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, das eigentliche Montanwachs dagegen in sehr vielen der bekannten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

Ich habe schon vor längerer Zeit auf ähnliches hingewiesen[1]), worauf ich bei der Untersuchung einer Braunkohle aus der Gegend von Kassel gestoßen bin. Diese zeigte nämlich die eigentümliche Erscheinung, bei der Extraktion (Soxhlet) mit Äther genau die gleichen Mengen an Extrakt zu liefern wie bei der Extraktion mit Benzol. Dies kann nicht anders gedeutet werden, als daß die genannte Kohle in der Hauptsache Harzanteile enthält. Eine Kohle mit einem Bitumen von ähnlicher Beschaffenheit scheint auch in der von Donath benutzten böhmischen Braunkohle vorzuliegen, aber es führt zu falschen Ansichten, wenn man die dort gemachten Beobachtungen auf alle Braunkohlen verallgemeinern wollte.

Ich habe zum Vergleich einmal eine mitteldeutsche Schwelkohle mit Aceton und darauf folgend mit Benzol extrahiert und hierbei, wie ich nach allen meinen bisherigen Erfahrungen nicht anders erwartet habe, meine Ansicht durch das Experiment bestätigt gefunden. Bei einer 6 stündigen Extraktion von lufttrockener Riebeckscher Schwelkohle (10,8 % Wasser) mit Aceton wurden 7,6 % Extrakt erhalten, bezogen auf die lufttrockene Kohle. Der Extrakt besaß eine stark glänzende Oberfläche, und war etwas milchig getrübt, ähnelte somit mehr dem Montanharz als dem Montanwachs.

Als dann die vorextrahierte und hierauf bei 100° getrocknete Kohle 6 Stunden mit Benzol extrahiert wurde, wurden noch weitere 5,4 % Extrakt (bezogen auf lufttrockene Kohle) gewonnen, also

[1]) Abh Kohle 2, 66 (1917) Das handelsübliche rohe Montanwachs (aus mitteldeutscher Schwelkohle) enthält etwa 20 bis 25 % rohes Montanharz, bei der erschöpfenden Extraktion des rohen Montanwachses mit Äther im Soxhlet gehen rund 37 % in Lösung. Außer dem in Äther schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslichen Harz und dem nach der erschöpfenden Ätherextraktion (Soxhlet) ungelösten Rückstand (etwa 63 %) gibt es somit im rohen Montanwachs noch eine Gruppe von Stoffen, die von kaltem Äther schwerer und erst in warmem Äther leichter gelöst wird. Man kann durch Ätherextraktion im Soxhlet eine recht scharfe Trennung zwischen verschiedenen Verbindungsgruppen des Montanwachses erreichen, was meines Erachtens für wissenschaftliche Untersuchungen des Montanwachses von Interesse ist

fast die gleiche Menge wie bei der Acetonextraktion, insgesamt somit 13 %. Wurde die ursprüngliche lufttrockene Riebecksche Schwelkohle (10,8 % Wasser) 6 Stunden mit Benzol im Soxhlet extrahiert, so wurden insgesamt 14,2 % Extrakt erhalten. Es muß also unbedingt darauf hingewiesen werden, daß zwar bei sehr harzreichen und wachsarmen Kohlen mit Aceton die gleiche Menge Bitumen extrahiert werden kann wie mit Benzol, daß man aber unter keinen Umständen dies verallgemeinern darf und sagen kann, daß ganz allgemein das Aceton die gleiche Lösungsfähigkeit für das Braunkohlenbitumen besitzt wie das Benzol. So weit ich bisher über die deutschen Braunkohlen unterrichtet bin, scheint in den meisten Fällen nicht das Harz[1]), sondern das Wachs den Hauptbestandteil des Bitumens auszumachen.

Mülheim-Ruhr, Dezember 1920.

[1]) Über deutsche Braunkohlen, die vor allem Montanharz enthalten, vgl. Brennstoff-Chemie 2, 59 (1921).

6. Über das Verhalten des Bitumens B bei längerem Erhitzen auf 105°.

Von

Wilhelm Schneider.

In einer früheren Abhandlung[1]) war mitgeteilt worden, daß bei längerem Erhitzen des Bitumens B auf 105° dieses allmählich wieder benzolunlöslich wird. Wir haben nun die damals nur mit einer kleinen Probe des Materials ausgeführten Versuche mit etwas größeren Mengen wiederholt. Es wurden etwa 5 g des Bitumens B zunächst in 50 ccm heißem Benzol gelöst, dann heiß filtriert, wobei nur Spuren von ungelösten Anteilen auf dem Filter zurückblieben, und dann das Benzol völlig verjagt. Die zurückgewonnenen 5 g wurden hierauf in einem Schälchen, so daß die Dicke der Schicht etwa 1/2 cm war, ununterbrochen 10 Tage auf 105° erhitzt. Hierbei konnte fortgesetzt eine allerdings nur sehr geringe Gewichtsabnahme festgestellt werden, die insgesamt vom zweiten Tage ab 0,013 g betrug. Von dem zurückerhaltenen Produkt wurden 2,063 g pulverisiert und mit 20 ccm Benzol (die Mengenverhältnisse vom Lösungsmittel zur angewandten Substanz sind also die gleichen, wie wir vorher bei der Prüfung der Löslichkeit des Ausgangsmaterials in heißem Benzol angewandt hatten), einige Minuten erhitzt, hierauf heiß filtriert und dann dreimal mit je 10 ccm heißem Benzol nachgewaschen. Da das ablaufende Benzol noch gefärbt war, wurde der benzolunlösliche Anteil nochmals mit 20 ccm Benzol aufgekocht und wiederum filtriert. Beim zweimaligen Nachwaschen mit heißem Benzol (je 10 ccm) lief das Benzol zuletzt vollkommen farblos ab. Die Menge des in heißem Benzol unlöslichen Rückstandes betrug 1,150 g, die Menge des in Lösung gegangenen 0,801 g. Durch das 10tägige Erhitzen auf 105° waren demnach 55 % des vorher in heißem Benzol völlig löslichen Bitumens B in heißem Benzol unlöslich geworden.

[1]) Abh. Kohle 2, 59 (1917)

Um festzustellen, ob hier möglicherweise durch Oxydationsvorgänge ein Teil des Bitumens unlöslich geworden war, wurden die Elementaranalysen ausgeführt und folgende Werte erhalten:

	C %	H %
Ausgangsmaterial	75,94	10,95
Benzol-unlösl. Anteil nach 10 tägigem Erhitzen von Bitumen B auf 105 °	74,25	9,38

Es geht daraus hervor, daß allem Anschein nach eine Sauerstoffaufnahme stattgefunden hat. Wenn allerdings während des Erhitzens selbst keine Gewichtszunahme, sondern dagegen eine Abnahme wenn auch nur in ganz geringen Grenzen eingetreten ist, so kann das zunächst nicht anders erklärt werden, als daß bei der Oxydation auch Kohlensäure, möglicherweise Wasser oder auch flüchtige Oxydationsprodukte des Schwefels entstanden sind, und die stattgefundene Sauerstoffaufnahme durch den hierdurch eingetretenen Gewichtsverlust ausgeglichen wurde. Hätte sich feststellen lassen, daß der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Produktes auch nach dem 10tägigen Erhitzen unverändert geblieben wäre, so hätte man damit sicherlich einen positiven Beweis dafur gehabt, daß eine Polymerisation des anfangs löslichen Bitumens B zu unlöslichem Bitumen B stattgefunden hat. Dies scheint jedoch nach den vorliegenden Versuchen nicht der Fall zu sein, obwohl es allerdings auch denkbar ist, daß sowohl Polymerisations- als auch Oxydationsprozesse gleichzeitig eingetreten sind.

Mülheim-Ruhr, Januar 1920.

7. Über die Halbkokserzeugung aus verschiedenen Kohlen in der Drehtrommel unter gleichzeitiger Dichtwalzung.

Von

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider.**

Es war früher von Franz Fischer[1]) gezeigt worden, daß bei der Urverkokung von Gasflammkohle in unserer Laboratoriumsdrehtrommel für intermittierende Destillation durch Einlegen einer massiven eisernen Walze die Kohle im plastischen Zustande zu einem dichten Halbkoks gewalzt wurde, der sich als gleichmäßige Schicht an der Innenwandung der Trommel ansetzte und zum Schluß in Stücken abzufallen begann. Beim Auftreten des hierdurch entstehenden Geräusches wurde der Versuch abgebrochen, um den stückigen Koks nicht wieder zu Pulver zu zermahlen. Es zeigte sich, daß bei diesem Zeitpunkte auch die Entgasung beendet war, denn die Teerausbeute war die gleiche wie beim Versuche ohne Walze. Es war somit wenigstens für den Fall des unterbrochen arbeitenden Apparates gezeigt, daß durch eine einfache Vorrichtung ein Halbkoks erzeugt werden kann, der sich für den Versand eignet.

Es war natürlich vorauszusehen, daß die Erzeugung eines verdichteten Halbkoks auf dem genannten Wege nicht bei allen Kohlen ohne weiteres möglich ist. Voraussetzung ist, daß die Kohlen beim Erhitzen erweichen, und diese Eigenschaft steht nicht etwa in Abhängigkeit von dem Bitumenreichtum der Kohlen. So ist es ja bekannt, daß die Braunkohlen, mögen sie nun bitumenreich oder -arm sein, keine Backfähigkeit besitzen. Doch war die Möglichkeit denkbar, durch Mischung von nicht backenden und backenden Kohlen in bestimmten Verhältnissen oder durch Zugabe bestimmter Zusatzstoffe, die zu ermitteln sein wurden, einen verdichteten Halbkoks zu erhalten.

Es wurden nach dieser Richtung hin verschiedene Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tafel zusammen-

[1]) Abh. Kohle 3, 102 (1918).

gestellt sind. Bemerkt sei, daß die Kohlen in der Kugelmühle staubfein pulverisiert waren und die Destillation ohne Durchleiten von Wasserdampf ausgeführt wurde. Die Menge der angewandten Kohle und der Kohlengemische betrug jedesmal 10 kg. Die Destillation wurde abgebrochen entweder, wenn das Geräusch der abfallenden Koksstücke wahrgenommen wurde, oder aber, nachdem die in üblicher Weise in der Mitte der Trommelachse gemessene Temperatur 525° betrug und damit nach unseren bisherigen Erfahrungen die Urteererzeugung beendet war. Bei den Versuchen, bei welchen ein verdichteter Halbkoks entstand, betrug die gemessene Höchsttemperatur nur etwa 450°, was auf die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Koksauskleidung zurückzuführen ist.

Ausgangsmaterial	H_2O-Gehalt der Kohle %	Angewandte Kohle	Teer %	Koks %	Gas l	Beschaffenheit des Koks
Gasflammkohle (Zeche Lohberg, Dinslaken)	1,2	10 kg	8,4	76,92	nicht bestimmt	der Koks war fest
Fettkohle (Rheinpreußen Röttgersbank)	0,6	10 kg	2,5	87,52	564	„
Unionbrikett (Rheinisch)	18,2	10 kg	6.86	58,18	754	feines Pulver
Gasflammkohle + Unionbrikett	—	5 kg Gasfl. + 5 kg Union	6,04	67,88	866	„
Gasflammkohle + Unionbrikett	—	7 1/2 kg Gasfl. + 2 1/2 kg Union	8,82	72,54	846	„
Gasflammkohle + Schwelkohle (Riebecksche Montanwerke)	—	7 1/2 kg Gasfl. + 2 1/2 kg Schwelkohle	11,91	68,09	776	„
Schwelkohle (Riebecksche Montanwerke)	11,9	10 kg	19,49	54,48	1037	„
Braunkohlenhalbkoks + Braunkohlenschwelteer	—	4800 g Halbkoks + 4800 g Schwelteer	nicht bestimmt		365	„
Braunkohlenhalbkoks + druckoxydierter Schwelteer	—	3390 g Halbkoks + 3390 g druckoxyd. Schwelteer	„	„	434	„

Eine Gasflammkohle (Zeche Lohberg, Dinslaken) und eine Fettkohle (Rheinpreußen, Röttgersbank) lieferten beide einen verdichteten festen Halbkoks, der als Kruste die Innenwandung der Trommel bedeckte und sich leicht in Stücke zerschlagen ließ. Hierdurch wurden die früheren Feststellungen bestätigt. Bei mitteldeutscher bitumenreicher Schwelkohle und bei rheinischer Braunkohle (Unionbriketts) war nicht die geringste Andeutung für ein Zusammenbacken des Halbkoks vorhanden; die Kohle befand sich noch in genau dem gleichen feinpulverigen Zustande im Apparat, wie sie hineingebracht worden war.

Um nun festzustellen, inwieweit Zugabe von obiger Gasflammkohle zu den Unionbriketts die Beschaffenheit des entstehenden Halbkoks beeinflußte, wurden gleiche Gewichtsmengen der genannten Kohlen im feinpulverisierten Zustand gut vermischt und in der Trommel destilliert. Der Koksrückstand war ebenfalls feinpulverig und ließ nicht die geringste Neigung zu einem Zusammenbacken erkennen. Selbst als ein gutes Gemisch von 3 Teilen fein pulverisierter Gasflammkohle und nur 1 Teil fein pulverisiertem Unionbrikett destilliert wurde, war das Ergebnis das gleiche. Nicht anders war das Resultat bei Verwendung bitumenreicher mitteldeutscher Braunkohle. Also selbst ein derartiger Überschuß an Gasflammkohle vermochte nicht zu bewirken, daß ein verdichteter, zusammengebackener Halbkoks aus Braunkohle im Gemisch mit Gasflammkohle entstand, so wie ihn die Gasflammkohle, allein destilliert, lieferte. Drücken wir das Ergebnis anders aus, so zeigt sich also, daß schon ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Braunkohle die Backfähigkeit der Steinkohle verhindert. Derartige Beobachtungen hat man auch schon in der Praxis gemacht und bringt sie zur Anwendung bei Betrieben von Generatoren mit Steinkohlen. Um ein Zusammenbacken der Kohlen zu vermeiden, setzt man bekanntlich Braunkohlen zu, und diese Tatsachen bilden eine gute Bestätigung unserer bei den Walzversuchen gemachten Erfahrungen.

Es wurden dann noch zwei weitere Versuche angeschlossen, und Braunkohlenhalbkoks einmal mit Braunkohlenteer und dann mit druckoxydiertem Braunkohlenteer[1]) zu gleichen Teilen in der Knetmaschine gut durchgemischt und destilliert. In keinem

[1]) Es war Braunkohlenschwelteer (8,6 kg) $2^1/_2$ Stunden bei 200° und 35 Atm. Druck bei 400 l Luftdurchgang oxydiert worden (CO_2-Gehalt der abziehenden Gase etwa 2—3 %).

der beiden Fälle trat ein Zusammenbacken des Koks ein. Wenn dies schließlich auch bei Zusatz von Braunkohlenteer weniger zu erwarten gewesen war, da ja, wenn auch nicht in den gleichen Mengenverhältnissen, schon bei der Destillation ein ähnlicher Fall vorliegt, daß nämlich Kohlesubstanz und Teer gleichzeitig vorhanden sind, so war doch immerhin möglich, daß der druckoxydierte Teer einen günstigeren Einfluß ausüben würde, weil dieser, wie wir früher[1]) gezeigt haben, teilweise in asphaltartige Produkte übergeht und somit ein hoch schmelzender bitumenartiger Stoff vorhanden war, durch dessen Vorhandensein und Zersetzung ein Zusammenbacken der Kohle vielleicht ermöglicht würde. Denn nach den Anschauungen von Franz Fischer und W. Glund[1]) ist für das Backen der Kohlen die Anwesenheit eines Bitumens notwendig, das durch teilweise Zersetzung immer höher schmelzend wird und bis zu seinem Übergang in den koksartigen Zustand in glattem Schmelzfluß bleibt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß es nicht möglich ist, durch Vermischen von Braunkohlen mit backenden Steinkohlen, wenigstens bis zu einem Mengenverhältnis von 3 Teilen Steinkohle auf einen Teil Braunkohle einen verdichteten Halbkoks beim Arbeiten in dem Drehtrommelofen mit eingelegter Eisenwalze herzustellen. Auch Gemische von Braunkohlenhalbkoks mit Braunkohlenteer und druckoxydiertem Braunkohlenteer vermochten das Entstehen eines verdichteten Koksruckstandes nicht zu bewirken.

Mülheim-Ruhr, September 1920.

[1]) Abh. Kohle 3, 35 (1918)

8. Urteerbestimmungen mit einem Aluminiumschwelapparat.

Von

Franz Fischer und Hans Schrader.

(Erweiterter Bericht nach Z. f. angew. Ch. 33, 172 [1920].)

Da die Bedeutung der Urverkokung für die Verwertung unserer Kohlen in immer weiteren Kreisen der Wissenschaft und Technik erkannt wird, und sich in nächster Zukunft die Prüfung hinsichtlich der Geeignetheit für eine solche Verwertung auf sämtliche Arten der geförderten Kohlen erstrecken wird, so besteht das lebhafte Bedürfnis nach einem Laboratoriumsapparat, mit dem auch ungeübtere Hände innerhalb kurzer Zeit feststellen können, wieviel Teer, Wasser und Koks als Ausbeute bei der Verkokung bei möglichst niederer Temperatur aus den Kohlen erhalten wird.

Der Drehtrommelapparat[1]), der im hiesigen Institut für die Urverkokung der Kohlen konstruiert und für die systematische Arbeit „Untersuchung der deutschen Steinkohlen auf ihr Verhalten bei der Tieftemperaturverkokung"[2]) benutzt wurde, hat sich zwar für die Gewinnung größerer Mengen der betreffenden Verkokungsprodukte ausgezeichnet bewährt und wird für präparative Zwecke stets seinen Wert behalten, stellt jedoch, abgesehen von der Kostspieligkeit seiner Anschaffung, gewisse Ansprüche bezüglich seiner Bedienung und nimmt auch für eine Bestimmung stets mehrere Stunden in Anspruch.

Bisher wurde für die Ermittelung der Urteerausbeute in kleinem Maßstabe vielfach die in der Braunkohlenteerindustrie übliche Methode der Schwelanalyse angewendet, die darin besteht, daß man das zu verschwelende Material aus einer schwer schmelzbaren Glasretorte destilliert[3]). Die Verwendung des Glasgefaßes

---

[1]) Vgl. Abh. Kohle 1, 123 (1915/16), 3, 252 (1918).

[2]) Vgl. Abh. Kohle 3, 1, 248, 270 (1918)

[3]) Vgl. z B Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, Halle 1908, S. 20

bringt hierbei verschiedene Nachteile mit sich. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Glases liegt die Gefahr nahe, daß bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen eine örtliche Überhitzung der Kohle und des Teers an den der Flamme zugekehrten Teilen der Retortenwandung stattfindet. Bei gelindem Erhitzen dagegen verläuft die Wärmeübertragung auf den Retorteninhalt nur langsam.

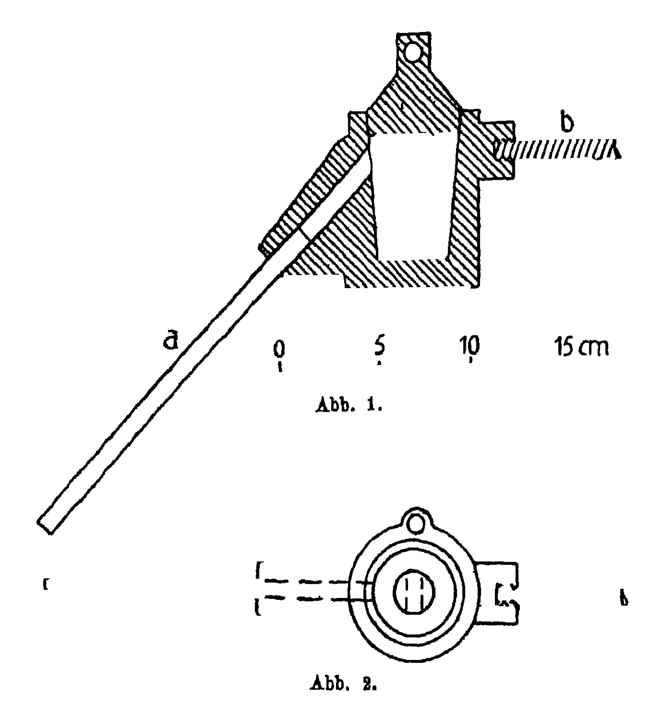


Abb. 1.

Abb. 2.

Ferner bedingt die Zerbrechlichkeit des Gefäßmaterials eine gewisse Unsicherheit beim Arbeiten, zumal bei mehrmaliger Benutzung derselben Retorte, und einen erheblichen Materialverbrauch, der unter jetzigen Verhältnissen besonders ins Gewicht fällt. Wir haben deshalb einen Apparat konstruiert, der nach Möglichkeit diese Übelstände vermeidet.

Der Apparat.

Derselbe besteht im wesentlichen aus einem retortenartigen Hauptteil aus Metall und einem als Vorlage dienenden Destillationskölbchen. Abb. 1 gibt den Apparat im Durchschnitt, Abb. 2 schematisch in der Aufsicht wieder. Abb. 3 ist eine photographische

Wiedergabe des für einen Versuch fertig aufgestellten Apparates. Als Material für das Erhitzungsgefäß wurde Aluminium gewählt. Hierfür waren verschiedene Gründe ausschlaggebend. Einmal wird infolge der ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums die von der Flamme hauptsächlich dem Boden zugeführte Wärme schnell über das ganze Gefaß und selbst in den Deckel abgeleitet, der deshalb besonders dick gehalten und mit breiter Fläche in die Öffnung eingeschliffen ist. Dadurch wird der Inhalt von allen Seiten möglichst gleichmäßig erhitzt und eine örtliche Überhitzung einzelner Teile ausgeschlossen. Der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt des Aluminiums (657°) bildet die Grenze der möglichen Erhitzung. Dieser Umstand ist besonders wichtig, weil bekanntlich eine Erhitzung des Urteers auf höhere Temperatur eine Veränderung seiner Bestandteile zum aromatischen Teer hin verursacht, die sich insbesondere in dem Auftreten von Naphtalin bemerkbar macht. Im übrigen ist das Aluminium wegen seiner Leichtigkeit ein sehr handliches und infolge seiner durch eine dunne Oxydhaut geschützten Oberflache ein sehr sauberes Gefäßmaterial. Die innere Retortenwandung zeigt eine konische, sich nach oben erweiternde Form, so daß der Verkokungsrückstand ohne Mühe durch leichtes Aufschlagen der umgekehrten Retorte daraus entfernt werden kann. Die in das Destillationsrohr a (Abb. 1) ausmündende Nase beugt einer Überhitzung des ersteren vor, die leicht eintreten würde, wenn das Rohr unmittelbar in die zylindrische Retorte eingefuhrt und den daran aufsteigenden Flammengasen ausgesetzt wäre. Die Bohrung der Nase bildet mit dem eingeschraubten Messingrohr einen völlig geraden Austrittskanal fur die Destillationsprodukte, so daß man hindurchsehen und ihre Reinheit leicht kontrollieren kann. Das Destillationsrohr mußte

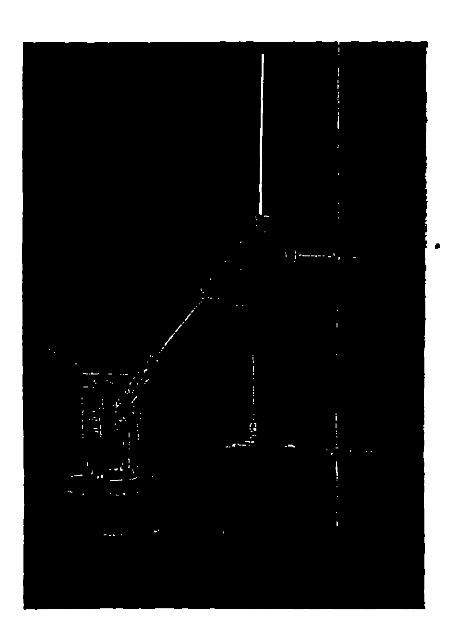


Abb 3

infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Messings ziemlich lang gemacht werden, damit der in das Kölbchen hineinragende Teil nicht mehr allzu heiß wird; bei Verwendung eines weniger gut leitenden Materials könnte man mit einem kürzeren Rohr auskommen. Eine künstliche Kühlung des Rohres, etwa durch Wasser, wäre nicht zweckmäßig, da sich dann der Teer innerhalb des Rohres ansetzen würde. In der Retortenwandung ist eine Bohrung für ein Thermometer angebracht; die Wandung ist an dieser Stelle halbkreisförmig nach außen verstärkt, um eine rasche Ableitung der zugeführten Wärme zu bewirken und eine Überhitzung des Thermometers zu vermeiden. b ist ein zylindrischer Eisenstab, der in einen Ansatz der Retorte eingeschraubt ist, und der dazu dient, den Apparat an jedem gebräuchlichen Stativ befestigen zu können[1].

Ausführung einer Bestimmung.

Nach einer Reihe von Vorversuchen sind wir dazu gelangt, die Durchführung einer Bestimmung folgendermaßen vorzunehmen:

Die gepulverte Kohle wird in gewogener Menge, etwa 20 g, in die Retorte eingefüllt; darauf dreht[2]) man den Deckel mittels eines kurzen Eisenstabes, der in die Bohrung des Deckelknopfes paßt, leicht ein, wodurch ohne weiteres ein genügend dichter Verschluß erzielt wird. Dann steckt man ein bis zu 550° brauchbares Thermometer oder Thermoelement, z. B. Kupfer-Nickel, in die dazu bestimmte Bohrung und legt als Vorlage das gewogene Kölbchen vor, das bis nahe zu seinem Destillieransatz in das Kühlwasser eintauchen soll. Die Klammer, die sich auf dem Abflußrohr der Retorte befindet, wird derartig verschoben, daß das Ablaufrohr etwa 1 cm in das kugelige Gefäß des Kölbchens hineinragt. Nun wird der Aluminiumblock mittels Dreibrenners derart auf 500—520° erhitzt, daß diese Temperatur in etwa 30 Minuten erreicht wird[3]. Die Temperatur von 500° wird so lange gehalten, bis das Abtropfen von Teer in die Vorlage aufgehört hat. Das ist ungefähr 15 Minuten später, also nach 45 Minuten von Beginn des Erhitzens an geschehen. Zur Gewinnung des in den kälteren Teilen des Ablauf-

[1]) Der Aluminiumapparat (D. R. G. M. 742090) kann einschließlich des bis 550° zeigenden Thermometers und passender Vorlagen von dem Feinmechanikermeister des Institutes, A. Hofer, bezogen werden.

[2]) Sollte durch Beschädigung leichterer Art der Deckel nicht mehr dicht schließen, so kann man ihn mit einem Tropfen Öl leicht wieder einschleifen

[3]) Näheres über die Anheizgeschwindigkeit findet sich im folgenden Abschnitt

rohres der Retorte abgesetzten Teeres erhitzt man dasselbe mit einer kleinen Flamme gelinde, indem man zugleich das Kölbchen unter die Öffnung hält. Durch Wägen des Kölbchens[1]) erhält man das Gewicht Wasser + Teer. Das Wasser kann auf verschiedene Weise, z. B. nach der bekannten Methode durch Destillation mit Xylol oder durch Zentrifugieren ermittelt werden.

Wir haben die Wasserbestimmung meist durch Destillation mit Xylol ausgeführt und sind dabei folgendermaßen verfahren: 10—15 ccm Xylol wurden zum Teer-Wassergemisch in das Kölbchen gegeben. Darauf destillierte man unter Benutzung eines kleinen Kühlers und eines in $^1/_{10}$ ccm geteilten Meßzylinders als Vorlage so lange, bis kein Wasser mehr uberging, d. h. keine Trübung des Kondensates mehr zu erkennen war, und die Wassermenge in der Vorlage nicht mehr zunahm. Nötigenfalls wurde die Destillation nach erneuter Zugabe von Xylol, ohne die Vorlage zu wechseln, nochmals wiederholt. Das Wasser setzt sich mit scharfem Meniskus vom Xylol ab und läßt sich gut ablesen. Die Menge des Teers ergibt sich aus der Differenz (Wasser + Teer) — Wasser.

Als Destillationsrückstand befindet sich im Kölbchen der Teer[2]) mit etwas Xylol vermischt. Der Gehalt des Teeres an Phenolen kann auf folgende Weise ermittelt werden: Man wägt den Kolben mit dem Rückstand, nimmt letzteren mit Äther auf, schüttelt die Lösung mit $2^1/_2$ n. Natronlauge aus, trennt von der Lauge ab und gießt durch ein trockenes Filter; die Lösung wird in ein gewogenes Kölbchen gebracht, der Äther abdestilliert und das Kölbchen nebst Rückstand wieder gewogen. Man hat somit einerseits die Teermenge mit, andererseits ohne Phenole bestimmt und findet aus dem Unterschied das Gewicht der Phenole.

Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Methode sind für die Beurteilung der technischen Aufarbeitung durchaus hinreichend. Um bei einer Kohlensorte übereinstimmende Werte zu erzielen, ist es nötig, die Steigerung der Temperatur jedesmal möglichst gleich schnell

[1]) Aus weiter unten angeführten Gründen genügt es, die Wägung auf einer Handwage mit einer Genauigkeit von 0,01 g auszuführen.

[2]) Geringe Mengen der leichter flüchtigen Bestandteile des Teeres gehen mit dem Xylol über.

vorzunehmen. Die Schnelligkeit des Erhitzens muß der Beschaffenheit der Kohle angepaßt werden, indem an flüchtigen Bestandteilen reiche Kohlen während der Teerentwicklung (300—500°) langsamer erhitzt werden müssen, da sonst die Kühlung der Vorlage nicht hinreicht und Teernebel mit dem Gas entweichen, was sich meist in dem Absetzen eines gelblichen Beschlages in dem Ansatzrohr des als Vorlage dienenden Destillationskölbchens kundgibt. Ferner hängt die Teerausbeute insofern von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, als bei raschem Erhitzen die im Innern der Kohlebeschickung befindlichen Teile infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Kohlepulvers mit der Temperatur stark nachhinken, der daraus entweichende Teer also mit der viel heißeren Retortenwandung in Berührung kommt und daher erheblich zersetzt wird, während bei zu langsamer Erhitzung dieser Fehler zwar vermieden wird, dafür aber infolge des langen Verweilens in der heißen Retorte ebenfalls eine Zersetzung nach Art des Krakens stattfindet. Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt eine mittlere Geschwindigkeit der Destillation, welche eine Höchstausbeute an Teer ergibt. Durch ein paar Probeversuche ist diese leicht zu ermitteln.

Mit einer prozentual größeren Ungenauigkeit ist naturgemäß die Bestimmung der Phenole behaftet. Wenn eine Kohle 10 % Urteer liefert, und letzterer 50 % Phenole enthält, so werden aus 20 g Kohle 2 g Urteer mit einem Gehalt von 1 g Phenolen erhalten. Es würde also eine Differenz von 0,05 g bei der Bestimmung der Phenole bereits 5 % der Menge derselben ausmachen. Von dieser Größenordnung sind die Differenzen, die leicht infolge der Flüchtigkeit des Xylols und Teers beim Abdampfen des Äthers auftreten können, und es ist daher geboten, das Erhitzen nur so lange fortzusetzen, als zum Verjagen des Äthers eben nötig ist. Ferner bildet sich beim Ausschütteln der ätherischen Urteerlösung mit Natronlauge in letzterer ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag, um dessen Gewicht die Phenolmenge zu groß gefunden wird. Dieses Gewicht, bei einigen Versuchen durch Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen ermittelt, betrug 0,05—0,1 g.

Infolge der Flüchtigkeit eines Teiles des Teeres und der Ausscheidung des Niederschlages beim Ausschütteln der Phenole wird man also im allgemeinen die Menge der letzteren leicht etwas zu groß finden und muß diese Tatsache bei der Beurteilung der Ergebnisse berücksichtigen.

Die Flüchtigkeit mancher Urteerbestandteile hat uns veranlaßt, der oben beschriebenen Bestimmung der Urteermenge durch Ermittelung der Wassermenge mittels Xyloldestillation den Vorzug zu geben vor der anscheinend einfacheren Methode, die darin besteht, daß man den Urteer durch Ausäthern vom Wasser trennt und sein Gewicht durch Abdampfen des Äthers bestimmt. Die Trennung von Urteer und Wasser kann auch in der Weise erfolgen, daß man den Teer, falls er nicht an sich genügend dickflüssig ist, durch Abkühlung in Eis zum Erstarren bringt und dann das Wasser abgießt; doch bleibt dabei natürlich stets etwas Wasser an den Wandungen hängen. So erhielten wir bei einem Versuch 1,2 ccm statt der 1,4 ccm, die durch Destillation mit Xylol ermittelt waren. Durch gelindes Erwärmen mit freier Flamme lassen sich aber auch die letzten Reste Wasser übertreiben.

Beispiel.

Die Durchführung einer Bestimmung ... beispiel kurz erlautert werden.

Angewandt 20 g Gasflammkohle von Zeche Lohberg. Das Gewicht des Destillationskölbchens sei mit K bezeichnet.

$$
\begin{aligned}
K + \text{Urteer} + \text{Wasser} &= 20{,}0\ \text{g},\\
K &= 15{,}9\ \text{g},\\
\hline
\text{Urteer} + \text{Wasser} &= 4{,}1\ \text{g}.
\end{aligned}
$$

Mit Xylol destilliert. Es gehen über 1,4 ccm **Wasser** = **7,0%**.

Also **Urteer** = 4,1 — 1,4 = 2,7 g = **13,5%**.

Phenolbestimmung:

$$
\begin{aligned}
K + \text{Urteer} + \text{Xylol} &= 20{,}1\ \text{g},\\
K &= 15{,}9\ \text{g},\\
\hline
\text{Urteer} + \text{Xylol} &= 4{,}2\ \text{g}.
\end{aligned}
$$

Das Urteer-Xylolgemisch wird mit Äther aufgenommen und mit $2^1/_2$ n. Natronlauge ausgeschüttelt; nach dem Filtrieren und Abdampfen des Äthers hinterbleiben:

Urteer + Xylol — Phenole = 2,95 g,

Phenole = 1,25 g = **46,3%** des Urteers.

Einzelne Versuchsergebnisse.

Auf die oben beschriebene Weise wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse ermittelt. Die von ver-

Ergebnisse der Urdestillation bei Anwendung von 20 g Substanz.

Beob-achter	Substanz	Bis 105° abgegebene Feuchtigkeit der angew. Subst. %	Destillat in % der angewandten lufttrockenen Kohle Wasser %	Urteer %	Halbkoks %	Phenole % des Urteers	Beschaffenheit des Halbkoks	Vergleich mit früheren Drehtrommelergebnissen
T	Anthrazit (Grube Lauerweg), Flöz Merl	0,7	0,8	0,8	—	—	Pulver	
"	Magerkohle (Zeche Roland), Flöz Geitling	0,8	0,8	1,8	—	0	"	
"	Fettkohle (Zeche Osterfeld), Gute Hoffnungshütte, Flöz Albert	0,8	2,0	4,5	—	22,0	gebacken, nicht gebläht	
K	"	0,8	2,0	4,9	86,9	—	"	In der Drehtrommel verkokt 2,8 % Wasser, 3,5—3,6 % Urteer, 88 % Halbkoks, locker zu Kugeln verbakken [2])
T	Gasflammkohle (Zeche Lohberg bei Dinslaken, Niederrhein)	1,5	7,0	12,0	78,0	—	gebacken, etwas gebläht	In der Drehtrommel verkokt 6,3 % Wasser, 9,8—11 % Urteer, 78—68 % Halbkoks, zu Kugeln gebacken. Phenolgehalt des Urteers 45 % [3])
	"	1,5	7,0	13,5	72,5	46,3	"	
	"	1,5	—	13,0	—	42,3 [1])	"	
	"	1,5	7,0	13,0	—	48,0	"	
	"	1,5	6,5	13,8	72,4	—	"	
	"	1,5	6,0	13,4	73,0	—	"	
	"	1,5	8,0	12,4	70,8	—	"	
K	"	1,5	8,0	13,8	72,8	—	"	
T	Cannelkohle (Gewerkschaft Deutscher Kaiser, Zeche Rhein I), Flöz V	1,0	4,5	29,5	—	11,0	zusammenhängend, mürbe	In der Drehtrommel verkokt 5,1 % Wasser, 25,6—29,7 % Urteer, 54—55 % Halbkoks, leicht gebacken, stark zerfallen, mürbe. 5—10 % Phenole im Urteer [3])
R	"	1,0	3,8	26,1	68,2	—	"	

[1]) Phenolbestimmung ohne vorherige Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol.
[2]) Abh. Kohle 3, 258 (1918).
[3]) Ebenda, S 255.

Ergebnisse der Urdestillation bei Anwendung von 20 g Substanz.

Beobachter	Substanz	Bis 105° abgegebene Feuchtigkeit der angew. Subst. %	Destillat in % der angewandten lufttrockenen Kohle			Phenole % des Urteers	Beschaffenheit des Halbkoks	Vergleich mit früheren Drehtrommelergebnissen
			Wasser %	Urteer %	Halbkoks %			
R	Cannelkohle (Zeche Lohberg)	?	3,5	17,0	70,7	—	zusammenhängende Körner, nicht gebläht, zerbrechlich	In der Drehtrommel verkokt: 5,5 % Wasser, 13,5—15,6 % Urteer, 68,5—69 % Halbkoks, zu Kugeln gebacken[2]).
T	Cannelkohle (Neuroder Kohlen- und Tonwerke)	?	3,0	23,0	62,5	16,3	zusammenhängend, mürbe	
„	„	?	—	23,0	63,0	16,3[1])	„	
S.	„	?	3,5	22,8	64,2	—	„	
T	Sächs. Schwelkohle (Riebecksche Montanwerke)	9,8	16,0	21,3	46,0	—	Pulver	
R	„	9,8	16,0	21,5	44,8	—	„	
„	Rosenthalkohle (Preichow-Wellmitz)	11,7	17,0	6,1	41,5	—	„	
T	Rheinische Braunkohle (kleine Unionbriketts)	16,9	21,0	7,0	52,4	21,0	„	
R	desgl. (große Unionbriketts)	16,3	23,0	5,6	54,8	—	„	
T	Lignit von Bad Oybin bei Zittau	16,7	21,5	6,5	51,5	15,0	„	
„	Baggertorf (Elisabethfehn [Oldenburg])	13,1	23,5	12,5	39,5	—	lose zusammenbackend, leicht zerfallend	
„	Buchensägemehl	9,9	33,0	18,5	25,0	—	lose zusammenbackend	
R	„	9,9	34,2	19,2	23,2	—	„	
T	Cellulose (Kahlbaum)	7,0	36,0	23,0	21,5	—	zunderartig, zeigt ursprüngl. Struktur	
„	Lignin (Goldschmidt)	12,6	24,5	11,9	49,8	—	„	
„	Ölschiefer	?	3,8	6,0	86,0	—	Pulver	
R	„	?	4,5	6,2	83,8	—	„	

[1]) Phenolbestimmung ohne vorherige Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol.
[2]) Abh. Kohle 3, 255 (1918).

schiedenen Personen ohne weitere Vorübung mit dem Apparat ausgeführten Bestimmungen ergaben, wie man sieht, eine recht befriedigende Übereinstimmung.

Die Urteerausbeuten in unserem Aluminiumapparat sind, wie man aus der letzten Spalte sieht, fast durchweg etwas höher als die seinerzeit in unserem Institut mit dem Drehtrommelapparat ermittelten. Letztere waren also noch etwas zu klein, denn zu groß kann ja die Teerausbeute bei sauberem Arbeiten nicht gefunden werden.

Die einstweilen ausgeführten Urverkokungen zeigen jedenfalls, daß der Apparat nicht nur ausreichende Auskunft über Menge und Art des Urteers verschafft, sondern auch über die Menge und Beschaffenheit des Halbkoks eine Orientierung ermöglicht[1]).

In der Tabelle sind zum Schluß einige Ergebnisse aufgeführt, die durch trockene Destillation anderer Substanzen als Kohle, nämlich Lignit, Torf, Holz, Cellulose, Lignin und Ölschiefer erhalten wurden. Auch für die thermische Zersetzung von organischen Salzen und anderen Substanzen wird der Apparat sehr geeignet sein, da er einerseits eine sehr gleichmäßige Erhitzung gewährleistet, andererseits bestimmte Temperaturen genau innezuhalten gestattet.

Mülheim-Ruhr, März 1920.

[1]) In den Fällen, wo der Halbkoks ein zusammenhängendes Stück bildet, kann man den Blähungsgrad oder die scheinbare Dichte durch Eintauchen des Stückes in Quecksilber und Messen der verdrängten Menge ermitteln.

9. Aluminiumschwelapparat mit eingebauter Dampfüberhitzung.

Von

Hans Schrader.

(Brennstoff-Chemie 2, 182 [1921].)

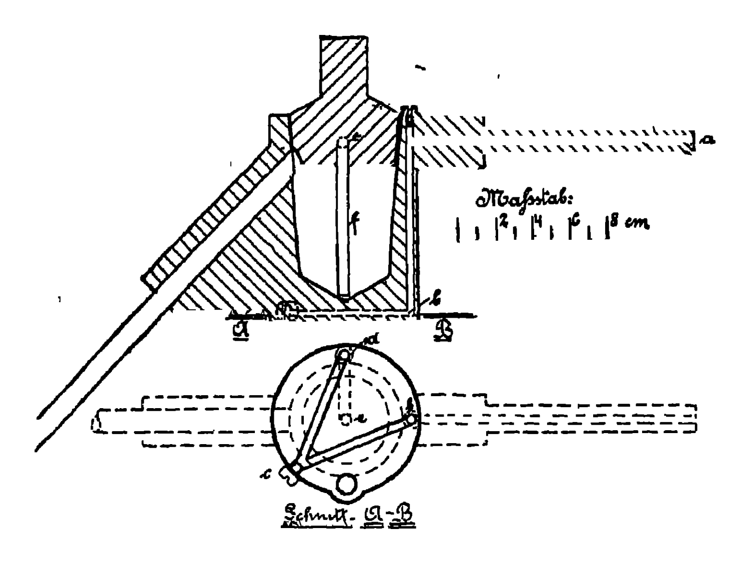
Der besondere Vorzug des früher von Franz Fischer und Hans Schrader[1]) beschriebenen Aluminiumschwelapparates zur Urteerbestimmung liegt in der gleichmäßigen, jede Überhitzung ausschließenden, genau einstellbaren Erwärmung des Schwelgutes. Diese Wirkung wird erzielt durch die Verwendung des die Wärme außerordentlich gut leitenden Aluminiums und durch die dicke Wandung, die dem Apparat gegeben wurde. Wie damals bemerkt, wird der Apparat auf Wunsch mit einem durch den Deckel geführten Rohr zum Durchleiten von Wasserdampf geliefert. Letzterer begünstigt, wie die Arbeiten von Franz Fischer und W. Gluud[2]) gezeigt haben, das Ausbringen an Urteer, da der Wasserdampf die Teerdämpfe aus der heißen Retorte, in der leicht Zersetzungen eintreten, schnell herausblast.

Da die Verwendung von überhitztem Wasserdampf auch für viele andere Destillationsversuche, welche sich mit Vorteil in der Aluminiumretorte ausführen lassen, nötig ist und die Herstellung von Dampf, welcher die gleiche Temperatur besitzt, wie sie jeweils in der Retorte vorhanden, im Laboratorium recht unbequem ist und stets genaue Aufsicht verlangt, so habe ich eine Anordnung getroffen, um die Überhitzung des Dampfes durch die Aluminiumretorte selber zu bewirken. Zunächst wurde daran gedacht, beim Guß des Apparates eine entsprechend geformte Kupferschlange mit in den Retortenkörper eingießen zu lassen, doch würde diese Ausführung den Nachteil haben, daß man Fremdstoffe, die sich während

[1]) S. 55 dieses Buches.

[2]) Abh. Kohle 1, 121 (1915/16).

des Gebrauchs in der Schlange sehr leicht festsetzen könnten, und welche zu Verstopfungen führen würden, sehr schwierig oder gar nicht entfernen könnte. Es wurde deshalb so vorgegangen, daß man in der Retorte geeignete Bohrungen anbrachte, deren Öffnungen mit kleinen Schrauben verschlossen wurden, und die bei Verstopfung leicht nach Entfernung der Verschlußschrauben durch Auskratzen mit einem Draht oder dergleichen gereinigt werden können. Die Anordnung dieser Bohrungen zeigt die nebenstehende Zeichnung. Der Dampf tritt bei *a* in den zum Einspannen des Apparates in ein Stativ dienenden Stiel ein und wird dann im



Aluminiumkörper durch eine senkrecht nach unten gehende Bohrung nach *b* bis in den Boden der Retorte geführt. Den weiteren Weg des Dampfes zeigt der Schnitt *A—B*. Der Boden ist von *c* aus gabelförmig durchbohrt, so daß der Dampf von *b* zunächst nach *c* und dann nach *d* gelangt. Von *d* aus steigt er in einer von oben kommenden, ebenfalls durch eine Schraube verschlossenen Bohrung senkrecht empor und strömt dann in Höhe des Punktes *e* (Hauptzeichnung) wagerecht durch Wandung und Deckel in das in letzteren zentrisch eingesetzte Rohr *f*, welches ihn zum Boden der Retorte leitet. Naturlich muß der Deckel so eingesetzt werden, daß das aus der Retortenwandung nach innen austretende Loch genau auf das seitliche Loch im Deckel trifft. Diese Stellung ist erreicht, wenn man den Deckel so dreht, daß eine auf ihm angebrachte

Kerbe auf eine ähnliche Kerbe auf dem Retortenrande zeigt. Dreht man den Deckel so, daß die Löcher nicht aufeinander stimmen, so kann der Apparat für die gewöhnliche Urdestillation benutzt werden[1].

Mit dem Dampfeinleiten ist erst zu beginnen, wenn die Temperatur der Retorte auf 130° gestiegen ist, damit sich kein Wasser in derselben kondensieren kann. Die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes ist z. B. durch einen Quetschhahn an der Schlauchverbindung zwischen *a* und dem Dampftopf oder einfacher durch die Erhitzung des letzteren so zu regeln, daß der Inhalt der Retorte nicht herausgeblasen wird, was namentlich bei pulverigen Stoffen, z. B. Kohle, bei unvorsichtigem Arbeiten vorkommen kann. Aus diesem Grunde ist auch dafür zu sorgen, daß bei *a* kein Kondenswasser aus der Dampfzuleitung in den Apparat eintritt, da dann der in der heißen Retorte explosionsartig sich bildende Dampf die Strömungsgeschwindigkeit stoßweise bedeutend erhöhen würde.

Der Weg der Bohrung ist lang genug, um dem Dampf die Temperatur der Aluminiumretorte mitzuteilen, wenn er mit einer Temperatur von 100° bei *a* eingeführt wird. Um die Temperatur des bei *e* den Deckel durchströmenden Dampfes zu prüfen, haben wir von oben durch den Deckel eine Bohrung bis *e* geführt und ein Thermometer soweit hineingesteckt, daß die Quecksilberkugel sich etwas tiefer als *e* befand. Das Thermometer zeigte bei einer Temperatur von 350° etwa 15° weniger als das Thermometer, welches die Temperatur des Aluminiumblocks nahe am Boden angab. Wir können annehmen, daß dieser Temperaturunterschied den Warmeabfall innerhalb des Aluminiumapparats von dem unmittelbar von der Flamme umspülten Boden bis zu dem immerhin etwas kühleren Deckel darstellt.

Für die Kondensation der aus dem Ansatzrohr der Retorte austretenden Dämpfe wird beim Arbeiten im Wasserdampfstrom im allgemeinen die früher[2]) fur die einfache Urdestillation angegebene Anordnung, wobei das Ansatzrohr in ein wassergekühltes Destillationskölbchen geschoben wurde, nicht ausreichen. Zweckmäßig verwendet man daher einen kleinen Kühler, den man mittels Korks an das Ansatzrohr anschließt. Dickere Öle, wie z. B. Braunkohlenurteer, setzen sich so gut wie quantitativ in dem Kühlrohr ab und

[1]) Der Apparat kann von dem Feinmechanikermeister des Instituts, A. Hofer, bezogen werden.

[2]) S. 55 dieses Buches.

können mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels zur Wägung gebracht werden. Leichter flüssige Öle gehen in die Vorlage über und können durch Abheben oder Ausäthern gewonnen werden.

Der Apparat hat uns bereits verschiedentlich gute Dienste geleistet. Er ist sehr bequem, um feste Stoffe oder auch Flüssigkeiten, welche das Aluminium nicht angreifen, im beliebigen Gas- oder Dampfstrom auf bestimmte Temperaturen zu erhitzen. Eine Reihe von Beispielen dafür findet sich in der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Franz Fischer und Hans Schrader: Über die Hydrierung von Kohle und andern festen Brennstoffen mittels Formiats[1]).

Mülheim-Ruhr, Mai 1921.

[1]) Arbeit Nr. 40 dieses Buches. Brennstoff-Chemie 2, 161 (1921)

10. Über die Teerergiebigkeit und das Bitumen eines estländischen Ölschiefers (Kuckersit).

Von

Wilhelm Schneider.

In den letzten Jahren bringt man dem Ölschiefer als Rohmaterial für Ölgewinnung ein erhöhtes Interesse entgegen, wie aus mannigfachen an uns gerichteten Anfragen und aus Mitteilungen über neuere Untersuchungen von Ölschiefern verschiedensten Vorkommens in der Literatur[1]) hervorgeht. Während die in Deutschland vorhandenen Ölschiefer, von denen die bekanntesten die Liasschiefer in Württemberg sind, beim Verschwelen im allgemeinen nur geringe Teerausbeuten, etwa 6—8 %, ergeben und eine wirtschaftliche Auswertung dieses Schiefers durch Destillation mit der Frage einer praktischen Verwendung der Destillationsrückstände steht und fällt, so sind doch auch andererseits Ölschiefervorkommen, leider jedoch nicht in Deutschland, bekannt, die erheblich mehr Teeröl liefern. So berichtet z. B. Dolch[2]), daß ein von ihm untersuchter Ölschiefer, über dessen Herkunft er allerdings aus geschäftlichen Rücksichten keine Angaben machen kann, beim Verschwelen 42 % Teerdestillat lieferte. Wenn auch derartige hochwertige Ölschiefer seltener vorkommen dürften, so zeigte doch die Untersuchung eines uns zu-

[1]) Einiges aus der neuen Literatur über Ölschiefer Winkler Destillationsprodukte des Kuckersits (Literaturstudie) Petroleum **15**, 225 (1919/20) Dolch Untersuchung eines besonders hochwertigen Schiefers. Petr. **15**, 881 (1919/20). Behr Die Vorkommen von Erdöl, Erdölgasen und Brandschiefern in den baltischen Ostseeprovinzen Estland, Livland usw Petr. **14**, 705, 773 (1918/19), Bemerkung dazu Petr **15**, 843 (1919/20). Stadler Beitrag zur Kenntnis des Liasschiefers in Württemberg Petr **14**, 217, 261 (1918/19) Donath Zur Einführung der Schieferöl-Industrie in Österreich. Petr **14**, 905 (1918/19) V. Isser. Die Tiroler Asphaltschiefer-Vorkommen. Petr **10**, 578 (1914/15). Graefe Die schottische Schieferteerindustrie Petr **6**, 69 (1910/11) Sauer-Grube Die Verwertung des Ölschiefers, 1920. Verlag Wiltzer, Stuttgart Henglein Die deutschen Ölschiefervorkommen Glückauf **57**, 73 (1921)

[2]) l. c.

gesandten estländischen Ölschiefers (Kuckersits), daß wir in Deutschland bezgl. der Teerausbeuten mit den Ölschiefern schlecht bestellt sind; denn dieser Kuckersit lieferte etwa die dreifache Menge an Teer als der württembergische Ölschiefer. Je höher die Ölausbeute ist und je hochwertiger die Destillationsprodukte sind, um so weniger wird natürlich auch die technische Ausnutzung durch Verschwelen auf die Verwertungsmöglichkeit der Rückstände Rücksicht zu nehmen brauchen. Die näheren Angaben über die Ergebnisse beim Verschwelen dieses Kuckersits und die Eigenschaften des erhaltenen Teeröles finden sich weiter unten.

Vor allem interessierte uns nun dieser Schiefer aus dem Grunde, weil man aus der hohen Teerausbeute auf einen hohen Gehalt an Bitumen schließen mußte und es von Interesse war, dieses Bitumen zu isolieren und näher kennen zu lernen. Während aber bisher nur der Weg eingeschlagen wurde zu versuchen, das Bitumen durch Extraktionsverfahren herauszulösen, haben wir diesmal, da auf jene Weise nur ein äußerst geringer Bruchteil des Bitumens isoliert werden konnte, den andern möglichen Weg beschritten, aus dem Ölschiefer die mineralischen Bestandteile herauszulösen und auf diese Weise das Bitumen zu isolieren. Wenn es auch bis jetzt infolge Unterbrechung der Versuche noch nicht gelungen ist, ein vollkommen aschefreies Produkt herzustellen, so enthalt doch das gewonnene Bitumen schließlich nur noch so wenig Asche (3%), daß man es wenigstens in seinen Haupteigenschaften trotzdem sehr wohl charakterisieren kann.

a) Ergebnisse der Destillation.

Der Ölschiefer war ein teils feinpulveriges, teils feststückiges Produkt von graubräunlicher Farbe, das wir für die Untersuchungen, um ein einheitliches Material zu haben, staubfein in der Kugelmühle pulverisierten.

Er enthielt 5,4% Wasser und gab bei der Veraschung 55% Ascherückstand. Bei der trocknen Destillation im Aluminiumschwelapparat[1]) wurden erhalten, bezogen auf bei 105° getrocknetes Produkt, 18,5% Teer, 3,7% Wasser und 71% eines noch schwarz gefärbten Rückstandes, der beim Erhitzen an der Luft grauweiß wurde. Aus der Differenz gegen 100 würden sich somit etwa 7% als Gas und Verlust ergeben.

[1]) Dieser Band S. 55 (1920).

Bei der Destillation von etwa 10 kg Material in unserer Laboratoriumsdrehtrommel betrug die Ausbeute an Teer, wenn in Gegenwart von Wasserdampf gearbeitet wurde, 16%, beim Arbeiten ohne Wasserdampf etwa 13 1/2% (auf bei 105° getrocknetes Material berechnet), mithin je nach der Arbeitsweise eine Verschiedenheit in der Ausbeute, die ja auch gelegentlich der Untersuchungen von Steinkohlen beobachtet worden war[1]).

Die Menge des mit der Gasuhr gemessenen Gases betrug bei 10 kg Schiefer (H_2O-Gehalt: 5,4%) rund 560 l.

Das Destillat bildete ein dunkelrotbraunes Öl ohne feste Abscheidungen (D_{25}: 0,966). Bei der Destillation des Öles gingen bis 150° über: 7% (Vol.), von 150—200°: 8% und von 200 bis 300°: 33%, also rund die Hälfte des angewandten Materials. Von Anfang an und im weiteren Verlauf bis zum Ende der Destillation konnte man die Abspaltung von Schwefelwasserstoff beobachten. Auffällig ist hier gegenüber den Braunkohlenteerölen die Erscheinung, daß die niedrigsiedenden Produkte bis etwa 200° fast farblos übergingen und auch bei längerem Stehen sich nur langsam färbten; die über 200° siedenden Anteile waren mehr oder weniger braun gefärbt. Der über 300° siedende Rückstand im Kolben bildete ein zähflussiges, zwischen den Fingern harzendes Produkt.

b) Ergebnisse der Extraktion.

Diese hohe Teerausbeute, die in einem hohen Bitumengehalt des Ölschiefers ihren Grund haben muß, veranlaßte uns, zunächst eine Extraktion mit Benzol bei 250° vorzunehmen, ein Verfahren, das ja bei den Kohlen so gute Dienste geleistet hatte[2]), wenn möglichst viel Bitumen isoliert werden sollte. Die Erfolge mit der Benzoldruckextraktion waren jedoch selbst bei diesem bitumenreichen Schiefer recht gering. Die Extraktion im Soxhlet (6 Stunden) mit Benzol ergab nur 0,3% eines dicköligen, jedoch zwischen den Fingern nicht harzenden Produktes. Bei der wiederholten Druckextraktion war die Ausbeute nicht viel besser und betrug 0,7%. Das Produkt war recht viskos und harzte nicht. Wurde dann der mit Benzol vorextrahierte Schiefer mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1 : 1), das z. B. nach dem Patente der Riebeckschen Montanwerke, Halle, ein bedeutend günstigeres Lösungsvermögen für das

---

[1]) Abh. Kohle 3, 11, 254 (1918).
[2]) Vgl Abh. Kohle 1, 54, 204 (1915/16)

Braunkohlenbitumen als Benzol allein besitzt, 6 Stunden extrahiert, so wurden noch weitere 0,42 % Extrakt gewonnen. Das letztere Produkt war fest und spröde, schmolz jedoch bei Wasserbadtemperatur und gab an Natronlauge geringe Mengen von sauren Anteilen ab.

Alle diese Extraktionsversuche[1]) haben jedenfalls gezeigt, daß die Menge der Extrakte unter 1 % bleibt, und auch die Extraktion mit Benzol bei 250° blieb hier unwirksam oder lieferte wenigstens keine nennenswerte Mehrausbeute des doch in reichlicher Menge vorhandenen Bitumens.

Auch waren die Extrakte nicht fest wie bei den Braunkohlen, sondern von dicköliger Beschaffenheit.

Engler[2]) hat ja schon früher durch experimentelle Versuche festgestellt, daß beim Erhitzen von Ölschiefern auf Temperaturen bis 400° das Bitumen derselben allmählich in eine benzollösliche Form übergeht und dann durch Extraktion mit Benzol herausgelöst werden kann. Er beschreibt das erhaltene Bitumen als dickflussig. Bei Anwendung so hoher Temperaturen ist natürlich immer zu befürchten, daß mindestens teilweise eine Zersetzung eintritt und der gewonnene Extrakt nicht nur, wie Engler annimmt, ein Depolymerisationsprodukt, sondern ein teilweise zersetztes Produkt vorstellt. So wurde festgestellt, daß z. B. das Bitumen der Braunkohle bei längerem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 350 und 400° weitgehend verändert, vollkommen in kaltem Benzol löslich wird und seinen Charakter als teilweise saures, teilweise esterartiges Produkt völlig verliert, da es dann weder eine Saure- noch eine Verseifungszahl liefert. Ähnliches kann natürlich auch beim Erhitzen des Ölschiefers auf hohe Temperaturen eintreten.

[1]) Zum Vergleiche seien die Ergebnisse, die gelegentlich der Untersuchung eines württembergischen Ölschiefers erhalten wurden, hier angeführt. Der Schiefer enthielt 1,9 % Wasser und lieferte bei der Extraktion im Soxhlet mit Benzol rund 1 % eines dicköligen, zwischen den Fingern nicht harzenden Extraktes Bei der wiederholten Druckextraktion mit Benzol bei 250° erhielt man, als in der Kugelmühle staubfein pulverisiertes Produkt angewandt wurde, 1,6 %, als das Ausgangsmaterial in Hirsekorngröße verwendet wurde, 1,8 % Extrakt, also in beiden Fällen praktisch das gleiche Ergebnis Die Druckextrakte bildeten ein rotbraunes, klares, dickflüssiges Öl, das beim Verreiben nicht harzte. Wurde der druckextrahierte Rückstand hierauf noch mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol im Soxhlet extrahiert, so wurden 0,23 % eines spröden, in Alkali nur wenig löslichen, bei Wasserbadtemperatur nicht einschmelzenden Produktes erhalten. Also auch hier nur ganz geringe Extraktausbeuten Die Menge an Teeröl bei einer Destillation in der Drehtrommel war früher zu etwa 6 % ermittelt worden

[2]) Engler-Höfer Das Erdöl, Bd. 1, 80 (1913)

c) Das Bitumen des Kuckersits.

Die bisher von uns angewandten Methoden zur Isolierung des Bitumens führten also zu keinem praktischen Ergebnis, und das Erhitzen des Schiefers auf so hohe Temperaturen wie 300—400° nach Engler birgt immer die Gefahr in sich, daß eine wenigstens teilweise Zersetzung des Bitumens eintritt. Um das Bitumen des Schiefers in seinem ursprunglichen Zustande zu erhalten, schien es der richtige Weg, zu versuchen, die Aschebestandteile zu entfernen. Es wurden daher zur Isolierung des Bitumens 30 g in der Kugelmühle feinpulverisiertes Produkt zur Zerstörung der Karbonate usw. zunächst mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgezogen; nach dem Absaugen wurde der Nutschenrückstand mit konzentrierter Salzsäure in der Warme behandelt und der gewaschene Rückstand bei 105° getrocknet. Hierbei war das Gewicht auf 20 g, also auf rund $^2/_3$ des ursprünglichen Gewichtes zurückgegangen. Dieser Rückstand wurde dann zunachst wiederholt mit Flußsäure in der Wärme abgedampft. In dieser Weise ging die Menge des Produktes durch Überführung von Kieselsäure in Siliziumfluorid und Verjagen des letzteren auf 15 g zurück. Der Rückstand bildete ein leichtes, schokoladenbraunes Pulver, das jetzt noch rund 16 % Asche enthielt Die Asche besaß ziegelrote Farbe.

Durch weiteres wiederholtes abwechselndes Abdampfen des Rückstandes mit Salzsäure und Flußsäure, Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, bezw. mit warmer Flußsäure und Absaugen mittels paraffinierter Nutsche gelangte man schließlich zu einem Produkte (Ausb. 13 g), das nur noch 3 % Asche enthielt. Da die zuletzt in Lösung gegangene Menge nach dem Absaugen und Abdampfen der Saure nur noch ganz gering war, so wurde die Behandlung nicht weiter fortgesetzt. Ein weiterer Versuch, durch Schlämmen des Rückstandes eine Trennung der schwereren mineralischen Bestandteile von leichteren organischen Anteilen zu bewirken, führte zu keinem Ergebnis.

Die Elementaranalyse des so erhaltenen Produktes lieferte nach dem Trocknen bei 105° folgende Werte. C: 68,7; 68,7 %. — H: 7,4, 7,1 %. — S 1,7 %. Der Aschegehalt betrug 2,99 %. Rechnet man obige Werte auf aschefreie Substanz um, so erhalt man als Durchschnittswerte

C· 70,8 % — H. 7,8 % — S: 1,8 %.

Stickstoff konnte mittels der Berlinerblaureaktion nur in Spuren nachgewiesen werden.

Dieses isolierte Kuckersitbitumen, das allerdings noch nicht ganz aschefrei ist, bildet ein braunes Pulver, dessen spez. Gewicht größer als 1 ist. Es ist also im Gegensatz zu den Extraktionsprodukten ein fester Körper. Ob diese Eigenschaft des Bitumens für alle Ölschiefer gilt, müssen weitere Versuche mit anderen Ölschiefern zeigen. Es ist jedoch als wahrscheinlich anzunehmen.

Beim Erhitzen des Produktes im Röhrchen verkohlt es, ohne vorher sichtlich zu schmelzen oder sich stark aufzublähen, und gibt ein dickflüssiges Öl und einen zusammengebackenen porösen, grauschwarzen Koksrückstand.

Beim Behandeln mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme zeigte sich, daß nur der Alkohol sich etwas färbte, jedoch nach dem Filtrieren und Abdampfen nur äußerst geringe Mengen eines schmierigen Rückstandes hinterließ. Auch Nitrobenzol färbte sich etwas. Alle übrigen angewandten Lösungsmittel färbten sich nicht und hinterließen nach dem Filtrieren und Abdampfen kaum einen Rückstand. Mit Pyridin erwärmt, färbte sich das Lösungsmittel hellbraun, das gleiche war der Fall beim Aufkochen mit Natronlauge, so daß anscheinend allerdings nur ganz geringe Mengen saurer Produkte (Huminsäuren?) vorhanden waren[1]. Eisessig löste so gut wie nichts.

Wenn man die bei der Isolierung des Bitumens erhaltene Ausbeute prozentual umrechnet, so findet man, daß der wasserfreie Kuckersit rund 47% Bitumen, also reine organische Substanz enthält. Diese berechnete Menge stimmt im großen und ganzen ziemlich genau überein mit den Ergebnissen bei der vorsichtigen Veraschung ($CaCO_3$, nicht CaO) des Kuckersits, wobei rund 55% Asche, also 45% flüchtige organische Substanz ermittelt wurden. Es findet somit bei der Destillation des Kuckersites eine recht weitgehende Zersetzung des Bitumens statt, da die Teerausbeute bezogen auf das wasserfreie (bei 105° getrocknete) Produkt, nur rund 19% betrug. Hiernach würde das Bitumen nur etwa 40% Teer liefern, während man zum Beispiel bei der Destillation von rohem Montanwachs[2]) (Extrakt A) 78% Teer, von Montanharz 77% Teer und vom Extrakt B 66% Teer erhielt.

[1]) Wurde der ursprüngliche fein pulverisierte Kuckersit etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade mit Natronlauge erwärmt und dann filtriert, so fielen beim Ansäuern des dunkelrotbraun gefärbten Filtrates Huminsäuren aus, doch war ihre Menge nur gering.

[2]) Abh. Kohle 3, 334 (1918).

Über die Zusammensetzung des Schieferbitumens kann man sich auf Grund der bisher festgestellten Ergebnisse noch kein Bild machen. Gegenüber dem Braunkohlenbitumen zeichnet es sich durch seinen geringeren C- und H-Gehalt aus. Enthält Braunkohlenbitumen rund 77—78% C, 11—12% Wasserstoff und rund 2% Schwefel, somit etwa 8% Sauerstoff, so finden wir beim Kuckersitbitumen 71% C, 8% H und 2% S, also etwa 19% Sauerstoff. Es ist also letzteres bedeutend sauerstoffreicher. Nach der Beschaffenheit des bei der trockenen Destillation entstehenden Teeres zu urteilen, können wachsartige Produkte, wie sie bei den Braunkohlenbitumen als Paraffinbildner vorhanden sind, in größerer Menge kaum in Frage kommen, da dieser Schieferteer nur wenig Paraffin enthält.

Bestimmungen von Säure- und Verseifungszahl werden schon einen näheren Einblick in die prinzipielle Zusammensetzung des Schieferbitumens geben. Weitere Versuche werden dann festzustellen haben, wie sich das Bitumen beim Erhitzen auf Temperaturen von 300—400° verhält, ob es hierbei benzollöslich wird — also ähnlich wie das Braunkohlenbitumen — und ob dann das erhaltene Produkt tatsächlich als Depolymerisationsprodukt anzusehen ist, also chemisch die gleiche Zusammensetzung hat wie das ursprungliche Bitumen, oder nicht. Besonders vorteilhaft wäre es naturlich, wenn man dann alle diese Versuche mit einem Bitumen, das völlig aschefrei erhalten wurde, anstellen könnte; und auch dieses dürfte wohl gelingen.

Mulheim-Ruhr, Oktober 1920.

II. Über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ausbeuten an Braunkohlenurteeren.

Von

Franz Fischer, Wilhelm Schneider und **Albert Schellenberg.**

(Brennstoff-Chemie 2, 52 [1921])

Zwei Tatsachen, die auf die Ausbeuten an Braunkohlenurteer Einfluß haben, sind bereits bekannt, nämlich daß gelagerte Braunkohlen um so weniger Teer geben, je länger sie der feuchten Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen sind, und daß beim Destillieren bei Gegenwart von Wasserdampf etwas größere Ausbeuten erhalten werden als bei Abwesenheit von solchem.

Die letztere Tatsache hat nichts Ratselhaftes an sich. Sie läßt sich durch die Erniedrigung des Partialdruckes der Teerdämpfe, also durch die Annäherung an die Verhältnisse der Vakuumdestillation[1]) und durch das raschere Hinausbefördern der zersetzlichen Teerdämpfe aus den Destillationsraumen, also durch die Verkürzung der Zeit, während welcher sie thermischen Einflüssen ausgesetzt sind, zwanglos erklären. Hierbei dürfte es sicherlieh ein Dampfoptimum geben; aber daß der Ramdohrsche Dampfteer (D. R. P. 2232)[2]) fast noch das ganze unaufgespaltene Bitumen enthalten soll, durfte unseres Erachtens nicht richtig sein. Die Versuche von Graefe[3]), der das rohe Montanwachs mit Wasserdampf destilliert und dabei recht erhebliche Zersetzung festgestellt hat, weiter die bekannte Tatsache, daß bei der Reinigung des rohen Montanwachses durch Destillation mit uberhitztem Wasserdampf infolge Zersetzung die Ausbeuten an raffiniertem Montanwachs

[1]) Abh. Kohle 2, 28 (1917).

[2]) Graefe, Braunkohlenteer-Industrie, S 12 (1906)

[3]) Braunkohle 6, 220 (1908)

recht ungünstig sind, sowie die Ergebnisse der Vakuumdestillation und andere eigene Versuche[1]) widersprechen dieser Angabe[2]).

Nicht so einfach liegt es mit der ersterwähnten Tatsache. Wenn wir uns die ältere Literatur in dieser Hinsicht ansehen, so finden wir folgende Angaben, die wir glauben, wörtlich hier anführen zu sollen. Scheithauer[3]) berichtet:

„Die Schwelkohle wird durch Lagern an der Luft minderwertig, wie Grotowsky und später auch Thede analytisch nachgewiesen haben, und was dem praktischen Bergmann schon aus Erfahrung bekannt war. Grotowsky fand nach 6 Monaten, während derer die Schwelkohle der Luft und dem Licht ausgesetzt war, eine Abnahme der Teerausbeute von 10 % bei Kohle, die der Oberfläche der Halde entnommen war, und bei solcher aus 2′ Tiefe der Halde 5 %. Thede konstatierte nach 5 Monaten eine Abnahme der Teerausbeute von 3,5 %. Dieser Vorgang kann wohl nicht durch eine langsame Destillation der Schwelkohle erklärt werden, sondern muß, wie L. Thompson, Richter, Kolbe u. a. auch annahmen, auf eine Oxydation der Kohle zurückgeführt werden. Bei der Destillation tritt eine weitgehende Zersetzung ein, und ist dazu unbedingt die Schweltemperatur von 120—150° C[4]) mindestens nötig, während die Oxydation durch Licht und Luft vor sich gehen kann. Das Bitumen nimmt Sauerstoff auf, bildet höher oxydierte Verbindungen, vielleicht nach längerer Zeit einfache Fettsäuren, die bei einer darauf folgenden Destillation natürlich nicht in Kohlenwasserstoffe zerfallen und daher eine Abnahme der Teerausbeute bedingen. Bei einer noch weitergehenden Zersetzung der Schwelkohle durch Luft und Licht bilden sich Kohlensäure

---

[1]) Abh. Kohle **4**, 363 (1919)

[2]) An dieser Stelle sei auch noch auf eine andere unrichtige Ansicht, auf die man ab und zu stößt, hingewiesen. Die Siedepunkte der nacheinander aus der Kohle entweichenden Produkte sind sicherlich nicht einfach steigend, wie manchmal angenommen wird. Dies geht z. B. schon aus den Destillationsergebnissen von rohem Montanwachs hervor. Wird dieses erhitzt, so gehen bis etwa 400° (Temperatur gemessen in der Schmelze) nur geringe Mengen von Öl und Wasser über, obwohl unter reichlicher Gasentwicklung das Montanwachs weitgehend verändert wird und zunächst ein hochmolekulares Zwischenprodukt, das keine freien Säuren oder esterartige Produkte mehr enthält, entsteht. Von 400° bis 420° destilliert dann alles über. Da hierbei erneut starke Zersetzung eintritt, so hat das Destillat nicht einen etwa über 400° liegenden Siedepunkt, sondern enthält ein Gemisch von Ölen und festen Stoffen, das innerhalb 150° und etwa 400° siedet.

[3]) Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle, Seite 20 (1895).

[4]) Wohl ein Druckfehler. D. V.

und Wasser und drücken die Menge der durch die Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffe herunter.

Um diesem Übelstande in der Praxis abzuhelfen, muß man stets bestrebt sein, möglichst frisch geförderte Kohle zu schwelen und die Schwelkohle des Tagebaues nur kurze Zeit den erwähnten Einflüssen auszusetzen."

Graefe meint dagegen[1]:

„Die Schwelkohle gelangt nach ihrer Förderung in der Regel auf die Schwelböden der Schwelhäuser, in selteneren Fällen wird sie auf Halden gelagert, da sie dort leicht „verwittert", d. h. bröcklig wird und zerfällt, auch verdunstet beim Lagern viel Wasser, das als Dampf dann später beim Schwelprozeß die Teerdämpfe vor Zersetzung im heißen Schwelofeninnern schützen sollte. Aus diesen Gründen ist wohl auch die geringere Teerausbeute zu erklären, die man aus längere Zeit gelagerter Schwelkohle erhalten hat (Thede und Grotowsky). Über die Qualität des in geringerer Menge erhaltenen Teers ist nichts gesagt (Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle, S. 20), möglicherweise ersetzt er an Qualität, d. h. an Paraffingehalt, was ihm an Quantität abging. Denn beim Lagern an der Luft wird gerade die eigentliche celluloseartige Kohlesubstanz oxydiert, nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, das Bitumen. Die Kohle liefert zwar auch Teer, jedoch von minderwertiger Beschaffenheit, den eigentlichen Wert verleiht der Schwelkohle allein das Bitumen, wie nachstehender Versuch zeigt. Es wurde gute Schwelkohle mit Benzol extrahiert und sowohl die ursprüngliche wie auch die extrahierte Kohle geschwelt. Es ergaben folgende Werte:

	Teer	Koks	Wasser	Verlust	Kreosot im Teer	Paraffin im Teer	Schmelzpunkt des Paraffins
ursprüngliche Kohle . .	40,2	34,2	9,8	15,8	12 %	18,4 %	52,6°
extrahierte Kohle .	23,2	43,6	15,8	17,4	19 %	8,2 %	48,9°

Wird also die eigentliche Kohlesubstanz zerstört, so bessert sich die Qualität des erzeugten Teers. Das Bitumen ist ein gegen Oxydation, namentlich gegen langsame Oxydation durch den Luftsauerstoff, sehr beständiger Körper, wie alle Pflanzenwachsharze,

[1]) Graefe, Die Braunkohlenteer-Industrie, S. 8 (1906).

aus denen es ja entstanden ist, überhaupt. Schon die ganze Theorie seiner Entstehung und seiner Anreicherung im Pyropissit zeugt von dieser Auffassung."

Wie man sieht, stimmen die erwähnten Tatsachen voll überein, nicht aber die Ansichten über die Ursachen.

Veranlaßt durch eine gelegentliche Beobachtung in unserem Institut[1]) und in Erinnerung an den Einfluß der Trocknung bezw. des Wassergehaltes bei der Extraktion[2]) der Braunkohlen haben wir den Einfluß der Trocknung der Braunkohlen auf die Teerausbeute etwas eingehender untersucht. Abgesehen von der wissenschaftlichen Seite dieser Frage konnte es sich hier um eine erhebliche praktische Bedeutung handeln, falls es sich zeigen sollte, daß nicht nur die Vortrocknung[3]) vor der Verschwelung die Teerausbeuten beträchtlich herabsetzt (Durchgang der Kohle durch einen besonderen Trockner vor Eintritt in den Schwelapparat oder Generator bezw., falls Briketts vergast werden, die der Brikettierung vorangehende Trocknung), sondern vielleicht sogar schon eine kurze Lagerung zwischen Bagger und Schwelapparat. Daß andererseits das sofortige Einbringen der zur Hälfte aus Wasser bestehenden grubenfeuchten Kohle in die Schwelvorrichtung der Schwelwassermenge wegen seine Bedenken hat, ist uns bek[annt], konnte uns aber natürlich nicht abhalten, die nachstehenden Versuche anzustellen.

I. Vorversuche[4]).

Die erwähnten Beobachtungen wurden hier im Institut gelegentlich der Untersuchung einer bayerischen Braunkohle gemacht. Diese grubenfeuchte Kohle, die uns von der Bayerischen Braunkohlen-Industrie A.-G., Schwandorf, zugesandt worden war, gab, in der üblichen Weise untersucht, 54 % Wasser (bei 105 ° getrocknet), 18,3 % Asche[5]) und hatte einen unteren Heizwert von 2190 cal. Die Menge an Extrakt A[6]) betrug 2,7 %, an Druckextrakt (A + B)

[1]) Dr. P. K. Breuer und Dipl.-Ing. Wo. Fritsche.

[2]) Abh. Kohle 3, 315 (1918).

[3]) Daß bei der Trocknung nicht Konstitutionswasser od. dgl. vertrieben wird, darüber siehe Eckardt, Trocknen der Braunkohle, S. 68 (Verlag Knapp, Halle a. S., 1913).

[4]) Von Dr. P. K. Breuer und Dipl.-Ing. Wo. Fritsche.

[5]) Die Prozentzahlen beziehen sich auf bei 105 ° getrocknete Kohle.

[6]) Unter Extrakt (oder Bitumen) A ist der in siedendem Benzol bei gewöhnlichem Druck lösliche Anteil, als Gesamtextrakt (A + B) der in Benzol unter Druck bei etwa 260 ° lösliche Anteil zu verstehen. Abh. Kohle 2, 58 (1917).

5,6 %. Für diese Extraktionen war die Kohle mit einem Wassergehalte von 54 % benutzt worden. Als jedoch die Kohle bei 105° an der Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, lieferte sie zwar wieder die gleiche Menge, nämlich 2,7 % Extrakt A, dagegen nur 3,9 % Druckextrakt.

Konnte hiernach hinsichtlich des Bitumens A der in einer früheren Arbeit von Franz Fischer und Wilhelm Schneider[1]) festgestellte günstige Einfluß des Wassergehaltes der Kohle auf die Ausbeute an Extrakt A nicht festgestellt werden, was vielleicht auf Ungenauigkeiten in der Bestimmungsmethode bei der verhältnismäßig nur geringen Menge an Extrakt zurückgeführt werden kann, so wurde dagegen bei der Bestimmung des Gesamtextraktes in Übereinstimmung mit den früheren Angaben der die Ausbeute steigernde Einfluß des Wassers auch bei vorliegender Kohle bestätigt.

Als dann die Schwandorfer Kohle zur Bestimmung der Teerausbeute verschwelt wurde und hierbei als Ausgangsmaterial in ähnlicher Weise wie bei der Extraktion vergleichshalber einmal die grubenfeuchte, dann die bei 105° an der Luft getrocknete Kohle diente, traten so auffällige Unterschiede in den Ergebnissen auf, daß eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse sowohl bei dieser als auch bei andern Kohlen notwendig schien, um unbedingt ein klares Bild zu gewinnen und festzustellen, ob nicht etwa nur ein Ausnahmefall vorlag.

Die Kohle lieferte, wie aus der Tafel 1 hervorgeht, 16 % Teer beim Verschwelen in grubenfeuchtem Zustande, dagegen nur rund $6^1/_2$ % Teer, also 10 % weniger, wenn sie vorher bei 105° an der Luft getrocknet worden war. Es ist uns nicht bekannt, daß sich irgendwo in der Literatur eine genauere Angabe findet, die diese einschneidenden Folgen der Trocknung der Kohle auf die Ergebnisse beim Verschwelen klar zum Ausdruck bringt. Weiterhin zeigte eine dritte Schwelanalyse (vergl. Tafel 1), die mit

Tafel 1

	Schwandorfer Braunkohle		
	grubenfeucht nach Eintreffen verschwelt	nach 14 tägigem Lagern	bei 105° an der Luft getrocknet
Urteer .	16 %	13 %	$6^1/_2$ %

[1]) Abh. Kohle 3, 316 (1918).

der Schwandorfer Kohle, nachdem das grubenfeuchte Material etwa 14 Tage an der Luft gelegen hatte, ausgeführt wurde, daß selbst diese kurze Lagerung schon eine recht merkliche Herabminderung der Teerausbeute, nämlich um 3 % zur Folge hatte.

II. Vergleichende eigene Versuche.

1. Ausgangsmaterialien.

Diese Beobachtungen bildeten die Veranlassung, einige planmäßige Versuche mit verschiedenen Braunkohlen unter wechselnden Versuchsbedingungen durchzuführen, um auf Grund zahlenmäßiger Angaben den Einfluß der Feuchtigkeit, der Vortrocknung und auch der möglichen Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Teerausbeute kennen zu lernen und ihre Auswirkungen auf Vorgänge in der Praxis beurteilen zu können.

Als Ausgangsmaterialien für die im folgenden beschriebenen Versuche dienten:

1. eine mitteldeutsche Braunkohle[1]) (Grube Gewerkschaft Michel, Großkayna), im folgenden als Kaynakohle bezeichnet
2. eine rheinische Braunkohle (rheinische Rohbrau werk),
3. eine bayerische Braunkohle (Bayerische Braunkohlen-Industrie A.-G., Schwandorf)[2]), im folgenden als Schwandorfer Kohle bezeichnet.

Gute Durchschnittsproben hiervon wurden in grubenfeuchtem Zustande rasch bis zur Stecknadelkopfgröße zerkleinert, durch öfteres Durchsieben gut gemischt und in gut verschlossenen Glasflaschen im Eisschrank bis zum Gebrauch aufbewahrt. Um einen Überblick zu erhalten und möglichst alle auftretenden Fragen beantworten zu können, haben wir die einzelnen Kohlenproben

1. in grubenfeuchtem Zustand,
2. in lufttrockenem Zustand,
3. nach dem Trocknen an der Luft bei 105 °,
4. nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom bei 105 °

angewandt

[1]) Auch bei dieser Kohle war es für die Ausbeute an Bitumen A gleichgültig, ob grubenfeuchte oder bei 105 ° getrocknete Kohle für die Extraktion verwandt wurde, erstere Probe lieferte 3,2 %, letztere 3,1 % Bitumen A.

[2]) Während jedoch die Kayna- und rheinische Rohbraunkohle gleich nach der Ankunft, also noch in verhältnismäßig frischem Zustande verschwelt wurden, gelangte die Schwandorfer Kohle erst, nachdem sie etwa 4 Wochen in einer mit einem Spunde lose verschlossenen Pulverflasche gestanden hatte, zur Untersuchung.

Gleichzeitig wurden in Parallelversuchen die gleichen Mengen der entsprechenden, wie soeben angegeben beschaffenen Kohlenproben mit je 50 bis 100 ccm Wasser verrührt, bis die schwer benetzenden Kohlen völlig und gleichmäßig durchfeuchtet waren, die feuchte Kohle mittels Nutsche von dem überstehenden Wasser getrennt und dann unter den gleichen Bedingungen verschwelt. Diese Versuche erfolgten in Anlehnung an die bei den Extraktionen gemachten früheren Beobachtungen[1]), die gezeigt hatten, daß die an der Luft bei 105° getrocknete, dann aber wieder angefeuchtete Kohle die gleiche Extraktmenge ergab wie die nicht getrocknete Kohle. Eine hier zwischendurch erfolgte Trocknung bei 105° spielte also fur die Extraktausbeute keine Rolle, wenn nur dafür gesorgt wurde, daß bei der Extraktion wieder Wasser zugegen war. Die Ergebnisse der unter entsprechenden Versuchsbedingungen ausgeführten Destillation der Braunkohle mußten unter anderem auch die Frage entscheiden, ob bei dem üblichen technischen Schwelprozeß dem ursprünglich vorhandenen Feuchtigkeitswasser der Kohle tatsächlich die schützende Rolle zuzuschreiben ist, wie dies vielfach geschieht. Unseres Erachtens dürfte diese Ansicht nicht zutreffend sein.

2. Arbeitsweise.

Die Schwelanalysen wurden nach der von Franz Fischer und Hans Schrader[2]) ausgearbeiteten Methode, die für die vorliegenden Versuche etwas abgeändert wurde, in dem bekannten kleinen Aluminiumschwelapparat ausgeführt.

Wurde nämlich bei der Schwelanalyse der Aluminiumschwelapparat nach Vorschrift derart auf 500 bis 520° erhitzt, daß diese Temperatur in etwa 30 Minuten erreicht wurde, so reichte in unserem Falle von 300° ab infolge der wahrscheinlich zu stürmischen Zersetzung der Kohle die Eiskühlung der Vorlage zur Kondensation der Teerdämpfe nicht aus. Stets ging auf diese Weise ein anscheinend nicht unerheblicher Teil gelblich gefarbter Teerdampfe für die quantitative Bestimmung verloren. Auch war, nachdem der Apparat 15 Minuten auf 500° gehalten worden war, die Destillation noch nicht beendet, da auch nach dieser Zeit noch immer beträchtliche Teermengen in die Vorlage ubergingen. Je nach den

---

[1]) Abh Kohle 3, 316 (1918).

[2]) Ztschr. f. angew. Chem 33, 172 (1920).

einzelnen Versuchsbedingungen (langsames oder schnelles Erhitzen, Gesamtdauer der Destillation) fielen infolgedessen die Werte bald höher, bald niedriger aus, so daß wir, um gut vergleichbare Resultate zu erhalten, nach mehreren Vorversuchen folgende Versuchsbedingungen unserer Untersuchung zugrunde legten:

Der mit Kohle beschickte Schwelapparat wurde zunächst in der Weise erhitzt, daß das Thermometer nach 1/4 Stunde 320° anzeigte. Weiterhin wurde die Wärmezufuhr derart geregelt, daß in den nächsten 5 Minuten der Apparat die Temperatur von 360° erreichte und 10 Minuten behielt. Innerhalb der nächsten 5 Minuten wurde er dann auf 420° erhitzt und auf dieser Temperatur wieder 10 Minuten gehalten. Im Laufe der nächsten Viertelstunde erreichte er dann 500° und behielt diese Temperatur weitere 15 Minuten. Die gesamte Destillationsdauer betrug demnach 1 1/4 Stunde.

Den Temperaturen 320°, 360° und 420° lagen folgende Beobachtungen zugrunde: War bei 320° sicher alles Feuchtigkeitswasser und wohl auch ein Teil des Zersetzungswassers übergegangen, so machte sich bei dieser Temperatur bereits der Beginn der Zersetzung durch die in der Vorlage erscheinenden weißen Dämpfe bemerkbar. Gegen 360° gingen dann in größerer Menge gelblich bis rötlich gefärbte Öltropfen in die Vorlage über. Um 420° begann dann mit dem Übergehen von dunklen Teertropfen und dem Entstehen gelblichbrauner schwer kondensierbarer Dämpfe das letzte Zersetzungsstadium der Kohle. Unter den vorhin angegebenen Bedingungen, die nicht als Zersetzungstemperaturen des Bitumens oder der Kohlesubstanz hingestellt sein sollen, sondern nur für die experimentelle Durchführung unserer Arbeiten von Bedeutung waren, gingen zwischen 420° und 450° nur geringe Mengen der erwahnten gelblichen Teerdämpfe verloren, auch war die Destillation, da nennenswerte Teermengen nicht mehr aus dem Ansatzrohr abtropften, praktisch vollständig beendet.

Bei der Wasserbestimmung im Teer haben wir, da recht reichliche Mengen von Wasser beim Verschwelen der grubenfeuchten und mit Wasser verrührten Kohlen kondensiert wurden, zur Messung desselben auf Büretten zurückgegriffen und eine entsprechende Korrektur bei den auf „Ausfluß“, nicht aber auf „Einguß“ geeichten Buretten angebracht.

Durch die beim Ubertreiben des Wassers mitgerissenen, in Wasser und Xylol nicht oder schwer löslichen Anteile war der

Xylolmeniskus oft unscharf oder schlecht ausgebildet, so daß die Ablesung der Wassermenge hiervon wesentlich beeinflußt wurde. Hierzu kam noch, daß je nach der Wasser- und Xylolmenge eine völlige Entmischung der trüben Flussigkeiten oft nach einigen Stunden noch nicht erreicht war und hierdurch weitere Versuchsfehler bedingt wurden. In Anbetracht der beiden letzten Fehlerquellen mußte bei der Bestimmung des Wassers (und damit auch des Teeres) eine Ungenauigkeit von $\pm$ 0,1 ccm mit in Kauf genommen werden. Bei der im einzelnen Versuch angewandten Menge von höchstens 20 g Trockensubstanz mußte infolgedessen bei dem auf 100 g Trockensubstanz berechneten Resultate mit einem Versuchsfehler von $\pm$ 0,5 % gerechnet werden.

Jedoch lieferte die Methode trotz dieser immerhin erheblichen Fehlergrenze bei strenger Berücksichtigung der vorhin beschriebenen Versuchsbedingungen für die vorliegende Arbeit recht brauchbare Resultate, wie beim Vergleiche der erhaltenen Werte in der Tafel 2 hervorgeht.

An dieser Stelle sei auch noch auf einige Versuche hingewiesen, welche von uns in einem größeren Aluminiumschwelapparat mit der 2- bis $2^1/_2$fachen Menge Kohle ausgefuhrt wurden und ebenfalls in der Tabelle mit angegeben sind. Durch diese Versuche wollten wir uns vergewissern, ob bei der Destillation von 20 g der grubenfeuchten Braunkohle, einer Menge, die vor allem durch die Kleinheit der Schwelapparatur bedingt ist und höchstens etwa 10 g Trockensubstanz entspricht, die Menge des angewandten Ausgangsmaterials für die prozentualen Ausbeuten an Teer usw. eine größere Rolle spielt. Wie beim Vergleiche der erhaltenen Werte in der Tafel 2 hervorgeht, erhielt man beim Verschwelen der größeren und kleineren Mengen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte, so daß also auch das Arbeiten mit 20 g grubenfeuchter Braunkohle richtige, innerhalb der Fehlergrenze liegende Werte lieferte.

3. Besprechung der Ergebnisse.

a) Einfluß des Wassergehaltes.

Die auf bei 105 ° an Luft getrocknete Kohle berechneten Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt. Sie bestätigen die bei den Vorversuchen gemachten Beobachtungen. Stets lieferten die grubenfeuchten Proben die größten Teerausbeuten, während die

aus dem lufttrockenen und dem im Kohlensäurestrom bei 105 ° getrockneten Material erhaltenen Ausbeuten um $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ und die aus den in Luft bei 105 ° getrockneten Kohlen gewonnenen Teermengen gar um $^1/_8$ und mehr hinter der maximalen Teerausbeute zurückblieben. Es tritt also der größere Abfall bezüglich der Teerausbeute wenigstens bei der Kayna- und der rheinischen Braunkohle schon bei dem Übergang der Kohle aus dem grubenfeuchten in den lufttrockenen Zustand ein, also bereits bei gewöhnlicher Temperatur und nicht etwa, wie man eher erwarten sollte, dann, wenn lufttrockene Kohle zur völligen Entfernung des Wassers bei 105 ° (an der Luft) getrocknet wird, also höheren Temperaturen ausgesetzt gewesen ist. Es sei schon hier auf die Tatsache hingewiesen, daß die im CO_2-Strom getrocknete Kohle die gleiche Teerausbeute lieferte wie die lufttrockene Kohle und eine höhere Ausbeute als die bei 105 ° an der Luft getrocknete Substanz.

Aus der Übersicht geht eindeutig hervor, daß alle mit Wasser verrührten Proben stets nur die Teermengen ergaben, die sie auch ohne besonderen Wasserzusatz „für sich" verschwelt lieferten. Auf Grund letzterer Tatsache dürften die hohen Teerausbeuten der grubenfeuchten Kohlen nicht, wie früher vielfach angenommen, der schützenden Wirkung des Wasserdampfes zuzuschreiben sein. Denn ebensogut müßte ja der Teerdampf oder das Bitumen der nach dem Trocknen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur wieder völlig durchfeuchteten Kohlen[1]) bei unserer Schwelanalyse durch den sich bildenden Wasserdampf geschützt werden.

Bei kritischer Betrachtung der angeführten Erklärung[2])[3]) ist auch nicht einzusehen, weshalb bei dem Schwelprozeß in den gebräuchlichen fest eingebauten vertikalen Schwelöfen die Zersetzungsgefahr für das Bitumen oder den Teerdampf durch größere Wassermengen des Ausgangsmaterials herabgemindert werden soll. Geht doch der übliche Schwelprozeß in der Weise von statten, daß die feuchte Kohle zunächst in den oberen, nicht heißen Teil des vertikalen Schwelofens gelangt und dann allmählich in die heißeren Zonen hinabgleitet, somit erst nach und nach auf höhere Temperaturen erwärmt wird. Auch ist durch den im Ofeninnern herrschen-

[1]) Das gesamte Destillationswasser der angefeuchteten Kohle betrug 50—100 % (und mehr) des Gewichtes der angewandten Kohlenproben.

[2]) Graefe l. c.

[3]) Scheithauer, Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verwendung, 1911, S. 32.

Tafel

Zustand des angewandten Materials und besondere Versuchsbedingungen	Kayna-Kohle: Koks einzelner Versuch %	Koks im Mittel %	Teer einzelner Versuch %	Teer im Mittel %	Wasser einzelner Versuch %	Wasser im Mittel %	Gas u. Verlust einzelner Versuch %	Gas u. Verlust im Mittel %
grubenfeucht, a) für sich, im kleinen Apparat	61,8 62,7	62,3	14,6 15,0	14,8	3,6 8,6	8,6	20,0 18,7	19,8
grubenfeucht, a) für sich, im großen Apparat	—	—	—	—	—	—	—	—
grubenfeucht, b) mit Wasser verrührt	—	—	—	—	—	—	—	—
lufttrocken, a) für sich	63,0 62,4	62,7	10,4 11,5	11,0	7,6 9,0	8,3	19,9 17,1	18,0
lufttrocken, b) mit Wasser verrührt	62,5 61,9	62,2	*10,5 [1]) *10,9 [2])	10,7	—	—	—	—
bei 105° getrocknet, in Luft, a) für sich	63,7 63,5	63,6	8,3 8,4	8,4	7,5 7,8	7,7	20,5 20,4	20,3
bei 105° getrocknet, in Luft, b) mit Wasser verrührt	64,1 66,9	65,5	8,5 9,1	8,8	—	—	—	—
bei 105° getrocknet, im CO_2-Strom, a) für sich	63,5 61,5	62,5	11,1 10,0	10,6	7,5 9,0	8,2	17,9 19,5	18,7
	62,5 62,0	62,3	10,5 11,1	10,8	8,5 9,5	9,0	18,5 17,4	17,9
bei 105° getrocknet, im CO_2-Strom, b) mit Wasser verrührt	61,2 61,0	61,1	10,1 11,2	10,7	—	—	—	—

den Zug überdies dafür Sorge getragen, daß die entstandenen dampf- und gasförmigen Produkte möglichst schnell abgeleitet werden Indem die Kohle nun alle Wärmezonen passiert, werden die bei den jeweiligen Temperaturen flüchtigen Bestandteile verdampft und fortgeführt und die nichtflüchtigen Anteile in teilweise flüchtige Produkte aufgespalten. Hiernach wird also die Kohle in den gebräuchlichen feststehenden Schwelöfen gewissermaßen einer fraktionierten Destillation unterworfen [3]). Demnach durfte die an-

[1]) Mit 50 ccm H_2O allein verrührt.

[2]) Mit 50 ccm H_2O + 0,5 ccm 5n. NaOH verrührt

[3]) Im Gegensatz hierzu kommt der Schwelvorgang im Drehofen, der auf der einen Seite kontinuierlich mit frischer Kohle beschickt und dessen Inneres somit stets reichlich von Wasserdämpfen erfüllt sein wird, mehr einer Destillation im Wasserdampfstrom nahe

2.

Schwandorfer Kohle								Rheinische Braunkohle							
Koks		Teer		Wasser		Gas u. Verlust		Koks		Teer		Wasser		Gas u. Verlust	
einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel	einzelner Versuch	im Mittel
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
64,6	64,6	8,6	9,0	9,2	9,7	17,6	16,7	60,8	60,3	13,0	12,2	8,2	8,3	18,0	19,2
64,6		9,4		10,2		15,8		59,8		11,4		8,4		20,4	
64,8	64,9	7,7	8,2	10,6	10,4	17,4	16,5	59,3	59,3	10,4	10,6	8,6	8,6	21,7	21,5
65,5		8,6		10,1		15,8		59,2		10,8		8,6		21,4	
								59,0		12,0					
63,4	63,4	8,4	9,1	—	—	—	—	59,0	58,9	9,4	10,8	—	—	—	—
63,4		9,8						58,7		10,8					
								61,2	60,9	9,2	9,5	11,7	11,7	17,9	17,9
64,4	64,7	8,1	8,0	8,7	8,7	18,8	18,6	60,6		9,8		11,7		17,9	
64,9		7,9		8,7		18,5		[60,9	61,8	9,7	9,2	9,9	9,6	19,5	19,4] [1]
								62,7		8,2		9,8		19,3	
62,9	62,7	7,5	7,7	—	—	—	—	61,3	61,6	10,0	10 ?	—	—	—	—
62,4		7,9						61,9		10,2					
66,0	65,8	6,0	6,4	11,0	12,0	17,0	15,8	61,4	61,5	7,5	7,				
65,5		6,7		13,0		14,8		61,6		7,1		8,9	[illegible]	[illegible]	
62,2	62,3	6,4	6,2	—	—	—	—	60,4	60,6	7,8	7,5	—	—	—	—
62,4		6,0						60,7		7,6					
65,1	65,0	8,8	8,1	12,5	12,0	14,1	14,9	60,1	60,4	10,5	10,7	11,3	11,2	18,1	17,7
64,8		7,9		11,5		15,8		60,6		10,9		11,0		17,5	
62,9	63,0	7,1	7,7	—	—	—	—	60,7	61,0	9,8	9,5	—	—	—	—
63,0		8,3						61,2		9,2					

gewandte Kohle bereits in der Zone von 150—200°, also weit unterhalb der eigentlichen Zersetzungstemperatur des Bitumens, alles Feuchtigkeitswasser verloren haben. Es stande dann zur Schutzwirkung des Bitumens im unteren heißen Teil des Schwelofens nur noch das Wasser zur Verfügung, das durch den Zerfall der Kohlesubstanz bezw. des Bitumens gebildet wird.

Dürfte nach den Ergebnissen unserer Versuche der Beweis als erbracht gelten, daß dem bei dem Schwelprozeß verdampfenden Feuchtigkeitswasser[2]) nicht die bisher zugesprochene „schutzende"

---

[1]) Hierzu war eine schon vor mehreren Monaten eingelieferte Kohle verwandt worden

[2]) Versuche, die Verschwelung im Wasserdampfstrome durchzuführen, lieferten vorläufig keine einwandfreien vergleichbaren Ergebnisse, so daß auf ihre Besprechung nicht eingegangen zu werden braucht

Bedeutung zukommen kann, so konnten möglicherweise durch den Vorgang der Trocknung allein irgendwelche teerbildenden Substanzen so umgewandelt werden, daß sie nach der Trocknung zur Teerbildung nicht oder weniger geeignet waren. So wäre es z. B. denkbar, daß die in der Kohle vorhandenen huminsäureartigen Produkte, die ja bekanntlich teilweise wenigstens durch bloßes Erhitzen ihre Alkalilöslichkeit einbüßen[1]), im anhydrisierten Zustande weniger Teer liefern, als wenn sie im feuchten (kolloidalen) Zustande der trocknen Destillation unterworfen wurden.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden je 20 g lufttrockene Kayna-Kohle mit 50 ccm Wasser bezw. mit 50 ccm Wasser, dem 10 Tropfen (= 0,5 ccm) 5 n. Natronlauge zugesetzt waren, gut verrührt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich überlassen. Die Anwesenheit der geringen Menge Alkali sollte einmal die Benetzbarkeit der Kohle begünstigen, dann aber vor allem die eingetrockneten, vielleicht anhydrisierten Substanzen möglicherweise in den ursprünglichen Zustand wieder überführen. Im Gegensatz zu der leicht filtrierbaren ersten Probe, deren Filtrat klar und nahezu farblos war, war die zweite Probe (Zusatz von Natronlauge) infolge ihrer z. T. gelatinösen Beschaffenheit mittels Nutsche viel schwerer vom Wasser zu trennen. In dem rötlichbraunen, etwas trüben Filtrat wurden durch Salzsäure nur 0,05 g Huminsäuren ausgefällt.

Die Schwelanalysen der beiden so vorbehandelten und schwach abgesaugten Kohlenproben[2]) ließen einen Unterschied nicht erkennen. Sie stimmten sowohl untereinander als auch mit der Analyse der für sich verschwelten Kohle sehr gut überein, so daß wohl der Trocknungsvorgang allein ohne Einfluß auf die Teerausbeute sein dürfte.

Man konnte weiterhin vermuten, daß die geringe Teerausbeute, welche die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Kohle im Vergleich zur grubenfeuchten gab, auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffes während der Trocknung zurückzuführen war. War dies der Fall, dann mußte man annehmen, daß grubenfeuchte Kohle, nachdem sie nicht an der Luft, sondern z. B. im Kohlensäurestrom getrocknet wurde, beim Verschwelen die gleiche Teerausbeute ergab wie die ursprüngliche grubenfeuchte

---

[1]) Abh. Kohle 3, 176 (1918)

[2]) In der Tabelle durch * bezeichnet.

Kohle. Die angestellten Versuche bestätigten diese Vermutung nicht. Grubenfeuchte Kohle, bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet, ergab eine geringere Teerausbeute als die ursprüngliche Kohle, und zwar war die Menge um $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ kleiner. Man erhielt etwa die Teerausbeuten, wie sie bei lufttrockner Kohle festgestellt worden waren.

Diese letztere Beobachtung wurde nicht etwa nur bei einer der untersuchten Kohlen gemacht, sondern galt für alle drei Kohlensorten, worauf ja schon hingewiesen wurde.

Sucht man nach einer Erklärung für diese recht auffällige Erscheinung, so muß man sich zunächst nochmals folgende Tatsachen vergegenwärtigen.

1. Die Einwirkung des Luftsauerstoffes scheidet als Ursache aus, da die Trocknung im sauerstoffreien CO_2-Strom erfolgt ist und trotzdem die Kohle die gleiche Teerausbeute gibt wie die lufttrockene Kohle.
2. Die vorhandene Feuchtigkeit der grubenfeuchten Kohle hat auf die unterschiedliche Teerausbeute auch keinen Einfluß, wie vorhin festgestellt ist.

Die geringere Teerausbeute im Falle der bei 105° im CO_2-Strom getrockneten grubenfeuchten Kohle und der lufttrockenen Probe kann somit in beiden Fällen nur auf eine Veränderung der ursprünglichen grubenfeuchten Kohle während des Trockenprozesses zurückgeführt werden. Diese Veränderungen muß man sich möglicherweise so erklären, daß eine innere Verbrennung stattfindet. Es würden sich hiernach bei der Trocknung, gleichgültig, ob diese an der Luft, bei Zimmertemperatur oder im CO_2-Strom bei höherer Temperatur erfolgt, folgende zwei Vorgänge abspielen Einmal verdampft das Feuchtigkeitswasser, dann aber werden gleichzeitig durch eine innere Oxydation neues Wasser, ferner wohl auch Gase gebildet. Dieser Umwandlungsvorgang kommt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Tagen zum Stillstand. Durch Erwärmen der Kohle auf 105° wird er bereits in ein bis zwei Tagen zu Ende geführt, denn nach dieser Zeit wird eine nahezu vollkommene Konstanz erreicht, wenigstens findet keine Gewichtsabnahme mehr statt.

Wäre nun z. B. hierbei Wasser aus konstitutionellem Sauerstoff und Wasserstoff entstanden, so würde die lufttrockene oder in Kohlensäure bei 105° getrocknete Kohle weniger Sauerstoff und Wasserstoff enthalten müssen als die grubenfeuchte Kohle. Dann

ist aber auch anzunehmen, daß höchstwahrscheinlich der Teer bei diesen Kohlen sauerstoffärmer (geringerer Phenolgehalt), dafur aber relativ reicher an Paraffin sein wird als der der grubenfeuchten Kohle. Die geringere Quantität wäre dann zum Teil durch bessere Qualitat ausgeglichen, ähnlich der Tatsache, die Graefe[1]) schon bei der Untersuchung des Einflusses der Atmosphärilien beim Lagern im Freien auf die Teerausbeute beobachtet hat. Die Tatsache, daß grubenfeuchte Kohle während der Verschwelung im Schwelapparat ja auch unter Luftabschluß erst getrocknet und dann verschwelt wird und trotzdem eine höhere Teerausbeute liefert, müßte man sich dann so erklären, daß die Kohlesubstanz bei dem allgemein üblichen Schwelprozeß noch vor Ablauf der inneren Oxydation der Zersetzung anheimfallt.

b) Einfluß des Luftsauerstoffes.

In Übereinstimmung mit den eingangs erwahnten Literaturangaben haben dann schließlich unsere Versuche den teilweise großen Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Teerausbeute bestatigt. Daß für die verschiedenen Teerausbeuten bei grubenfeuchter und lufttrockener Braunkohle eine mögliche Einwirkung des Luftsauerstoffes, wenigstens in unserem Falle, wo es sich nur um das Lagern während etwa 5 Tage handelt, noch keine erhebliche Rolle spielen kann, ist schon erwähnt, daß sich dagegen beim langen Lagern der Kohle an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur doch schließlich eine merkbare Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Kohle und im Zusammenhang damit auf die Teerergiebigkeit erkennen laßt, ist aus den Angaben Graefes u. a. hinlanglich bekannt. Was beim langen Lagern der Kohle bezüglich der Teerausbeuten schließlich erreicht wird, das tritt, ob in größerem oder geringerem Maße mag dahingestellt bleiben, in verhältnismaßig kurzer Zeit ein, wenn die Kohle bei erhöhter Temperatur dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, ein Vorgang, der ja beim Trocknen der Kohle bei 105° an der Luft stets stattfinden wird. Denn bei unseren Versuchen geben in allen drei Fällen die bei 105° in Luft getrockneten grubenfeuchten Proben stets $^1/_3$ bis $^2/_5$ weniger Teer als die grubenfeuchte Kohle selbst, wahrend dagegen die Schwelanalysen der lufttrockenen oder der im CO_2-Strom bei 105° getrockneten grubenfeuchten Kohlen nur $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ weniger geliefert haben.

[1]) Braunkohle 6, 718 (1908)

So gibt, um ein Beispiel anzuführen,

Kaynakohle	grubenfeucht	15%	Urteer
	lufttrocken	11%	„
	bei 105° in CO_2 getrocknet	11%	„
	bei 105° an Luft getrocknet	8½%	„

Vorgänge, wie sie hier im kleinen Versuch gefunden sind, dürften im großen bei der Vortrocknung der Braunkohle für die Brikettierung eine erhebliche Rolle spielen. Auch hier wird die grubenfeuchte Kohle an der Luft auf höhere Temperatur erwärmt und muß daher in einer Weise verändert werden, daß die Teerausbeute vermindert wird, und zwar teilweise infolge Einwirkung des Luftsauerstoffes bei erhöhter Temperatur. Dies ist von praktischer Bedeutung vor allem da, wo die brikettierte Kohle zur Gewinnung von Urteer in Generatoren vergast wird.

Ziehen wir nochmals zur Betrachtung die Kaynakohle heran. Wenn auch nicht bei einer Vortrocknung für die Brikettierung, bei der ja nur auf ca. 10—15% Wassergehalt herabgetrocknet wird, der letzte Fall eintreten wird, also daß die Ausbeute auf 8½% Teer hierdurch zurückgehen wurde, so kann man doch vermuten, daß bei dieser Vortrocknung etwa eine Verminderung der Teerergiebigkeit, wie wir sie nach gewöhnlicher Lufttrocknung finden, in Betracht kommt. Ob man durch veränderte Versuchsbedingungen, z. B. längeres Trocknen der Kohle bei niedriger Temperatur oder kurzes bei höherer Temperatur den durch innere Oxydation bedingten Verlust an Teer möglichst auf ein Minimum beschränken kann, mag dahingestellt bleiben, es sollte uns nicht wundern, wenn man in dieser Hinsicht nicht schon praktische Erfahrungen in der Technik gesammelt hat. Unbedingt aber kann man einen nachteiligen Einfluß ausschalten, nämlich den des Luftsauerstoffs, indem man die Trocknung nicht an der Luft, sondern in einem sauerstofffreien oder wenigstens sauerstoffarmen Gase (Abgase) vornimmt.

c) Betrachtungen über die Ausbeuten an Schwelwasser.

Bei einer genauen Durchsicht der Zusammenstellung der Ergebnisse in der Tafel 2 wird vielleicht auffallen, daß wenigstens bei der Kayna- und der rheinischen Braunkohle die Menge des Schwelwassers in gewissem Zusammenhange mit der Teerbildung zu stehen scheint, wenngleich bei den zum Teil geringen Unterschieden im Hinblick auf die Fehlergrenze diesen Werten keine

allzu große Bedeutung beigemessen werden darf. Und zwar entspricht in der Tabelle der geringeren Teerausbeute der an der Luft bei 105° getrockneten Kohle auch eine geringere Wassermenge, während zu der größeren Teermenge der lufttrockenen und der bei 105° im CO_2-Strom getrockneten Kohle auch eine größere Wassermenge gehört. Doch lassen sich hieraus, weil nicht allgemein gültig, keine einwandfreien Schlüsse ziehen. Auch sei darauf hingewiesen, daß es bei der vorliegenden Arbeit weniger darauf ankam, das Schwelwasser als solches zu bestimmen, als vielmehr die Teerausbeuten festzustellen, und daß bei der angewandten Methode alle bis 100° übergehenden und in Wasser löslichen Destillationsprodukte (Azeton, Methylalkohol usw.) im Schwelwasser zum Ausdruck kommen. Immerhin ist es nicht von der Hand zu weisen, daß die geringere Wasserausbeute der bei 105° an der Luft getrockneten Kohle möglicherweise der mit Wasserbildung und Verdampfung verknüpften inneren und äußeren Oxydation und somit der beim Trocknen eingetretenen Verringerung des als H_2O leichter abspaltbaren Sauerstoffs zuzuschreiben ist.

Im Gegensatz hierzu sind die den Teerausbeuten entsprechenden Mengen an Zersetzungswasser (nicht etwa Feuchtigkeitswasser) der grubenfeuchten Kohle kleiner, als sich nach der soeben angegebenen teilweisen Regelmäßigkeit erwarten läßt. Erinnert man sich aber der vorhin geäußerten Vermutung, daß die Kohlesubstanz der grubenfeuchten Kohle die sauerstoffreichste ist, so ist hinsichtlich der geringen Ausbeute an Zersetzungswasser anzunehmen, daß der beim Trocknen infolge der inneren Oxydation als Wasser abgespaltene Sauerstoff zusammen mit dem Sauerstoff, der auch nach Ablauf der inneren Oxydation in der Kohle vorhanden ist, zum großen Teil in den Phenolen oder anderen sauerstoffhaltigen Anteilen des Teeres zum Ausdruck kommen könnte, wenn die Kohle dem unvergleichlich schnelleren und gewaltsamen Destillationsprozeß unterworfen wird. Hierdurch würde dann auch die ungleich höhere Teerausbeute der grubenfeuchten Kohle bedingt.

Es bliebe hiernach noch die Tatsache zu erklären, daß die in Luft bei gewöhnlicher oder in Kohlensäure bei höherer Temperatur (105°) getrockneten Proben mehr Zersetzungswasser liefern als die grubenfeuchten Proben. Hat jedoch, wie vorhin angenommen, bei diesen Proben die Kohlesubstanz durch die innere Oxydation eine solche weitgehende Veränderung erfahren, daß sie auf die Teerbildung von solch wesentlichem Einfluß ist, so könnte bei der Ver-

schwelung dieser Proben der noch vorhandene Sauerstoff weniger zur Teer- (Phenol-) Bildung als bei der grubenfeuchten Kohle neigen, sondern vielleicht entweder als Wasser oder andere Sauerstoffverbindungen, wie Methylalhohol, Azeton usw., die ja hier auch als Wasser gemessen worden sind, gefunden werden.

Bevor jedoch hieraus sowohl für die wissenschaftliche Seite hinsichtlich der chemischen Bindung des Sauerstoffes in der grubenfeuchten oder trockenen Kohle als auch für die Technik im Hinblick auf die Gewinnung spezieller Zersetzungsprodukte gewisse Folgerungen gezogen werden, mussen zunächst weitere experimentelle Unterlagen geschaffen werden.

Zusammenfassung.

Durch vorliegende Versuche sollte festgestellt werden, ob nicht nur lange Lagerung, sondern schon kurze Trocknung der Braunkohle unter verschiedenen Bedingungen auf die Teerergiebigkeit der Kohle beim Verschwelen einen Einfluß ausübt, und welche Rolle der Luftsauerstoff dabei spielt.

Zu diesem Zwecke wurden die Kohlenproben verschiedener Herkunft (rheinische, mitteldeutsche, bayerische Braunkohle) in grubenfeuchtem und lufttrockenem Zustand, ferner nach dem Trocknen bei 105° an der Luft und im Kohlensaurestrom unter gleichen Versuchsbedingungen verschwelt.

Es zeigt sich am Beispiel der Kaynakohle Folgendes· Teerausbeute auf grubenfeuchte Kohle gleich 100 berechnet,

grubenfeuchte Kohle	100
lufttrockene Kohle	74
bei 105° im CO_2-Strom getrocknete Kohle . .	72
bei 105° an der Luft getrocknete Kohle . . .	56

Die geringere Teerergiebigkeit der lufttrockenen Kohle gegenüber den grubenfeuchten Kohlen ist anscheinend auf die innere Oxydation, die Differenz in den Teerausbeuten lufttrockener und bei 105° an der Luft getrockneter Kohle auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen.

Es ist nicht anzunehmen, daß an der Verringerung der Teerausbeute alle Bestandteile des Teeres in gleicher Weise beteiligt sind. Hierüber soll eine spätere Untersuchung Aufschluß geben.

Mülheim-Ruhr, Januar 1921.

12. Über den Einfluß des Alters beim Torf auf die Teerausbeute.

Von

Wilhelm Schneider und **Albert Schellenberg.**

Für die in dieser und in den anderen Abhandlungen über Torf mitgeteilten Untersuchungen wurden zwei voneinander wesentlich verschiedene Torfarten verwandt. Die eine Torfart, die ihrer Beschaffenheit nach in die Reihe der Moos-, Schilf-, Seggen- oder Schneidentorfe[1]) gehörte, verdankten wir der Liebenswürdigkeit der Gräfl. Landsbergischen Torfstreufabrik Velen in Westfalen, die andere Torfart war uns von der Aktiengesellschaft Lauchhammer Rieser zugeschickt worden, und war, soweit man nach dem äußeren Anscheine beurteilen konnte, mehr den Buchenwald- oder Föhrenwaldtorfen[2]) zuzurechnen. Im folgenden sind die genannten Torfe kurz als Velener- oder Lauchhammertorfe bezeichnet.

Von beiden Torfen besaßen wir Proben, die verschiedenen Tiefen entnommen worden waren, so daß die angestellten Parallelversuche gleichzeitig auch über den Einfluß des Alters auf das Verhalten des Torfes Aufschluß gaben.

I. Charakterisierung der benutzten Ausgangsmaterialien.

Torfprobe Velen Nr. 1[3]), als „oberer Moostorf" von der Fabrik geliefert, bestand aus einem dunkelbraunen, schwammigen, noch fast unzersetzten, moosartigen Torf mit rund 90,5 % Wasser, 1,8 % Asche[4]), 51,3 % C- und 5,2 % H-Gehalt. Er war mit

---

[1]) Hoering, Moornutzung und Torfverwertung, 1914, S 29.

[2]) Hoering, l. c., S. 30.

[3]) Die Torfproben Velen Nr 1, 2, 3 waren bei den Versuchen über die Urteerausbeuten noch nicht in unserem Besitz. Sie sind jedoch hier gleichzeitig im Zusammenhang mit den übrigen Torfarten erwähnt.

[4]) Die hier und im weiteren für den Asche-, Kohlenstoff- und Wassergehalt angegebenen Prozentzahlen sind auf bei 105° getrocknete Substanz bezogen

einzelnen kleinen, braunen Holzteilchen durchsetzt. Beim Trocknen schrumpfte er stark zusammen und hatte dann eine hellbraune Farbe. Er entstammte der obersten Schicht des Torflagers.

Torfprobe Velen Nr. 2, mit etwa 90,3 % Feuchtigkeit, 1,7 % Asche, 54,5 % C und 5,2 % H, befand sich hinsichtlich der in ihr vorhandenen zahlreichen und noch erkennbaren Pflanzenteilen etwa in dem gleichen Zersetzungsstadium wie eine früher erhaltene und als Velener Brenntorf bezeichnete Probe (mit 88,6 % Wasser), mit der er in den allgemeinen äußeren Eigenschaften übereinstimmte. Ihr Hauptbestandteil bildete eine ziemlich dichte, dunkelbraune bis schwarze, feuchte, humusartige, zahlreiche weit zersetzte Holz- und Pflanzenteile enthaltende Masse. Getrocknet setzten sich die beiden Proben aus stark zusammengezogenen, harten, schwarzbraunen, mit vielen Holz- und Pflanzenresten untermischten Stücken zusammen. Probe Velen Nr. 2 stammte aus 0,9 m Tiefe.

Weniger einheitlich als 1 und 2 war Torfprobe Velen Nr. 3 aus 1,8 m Tiefe mit etwa 87,8 % Wassergehalt und 1,8 % Asche. Augenscheinlich befand sich hier über der weitgehend zersetzten, vollkommen homogenen, dunkelbraunen, „speckigen“ Grundschicht eine Torfschicht, in der noch schilfartige, lange Pflanzenteile und dunkelbraune Holzreste wahrnehmbar waren. Im Vergleich zu 1 und 2 war er der dichteste Torf und lieferte beim Trocknen recht harte und feste, fast schwarze Stücke.

Torfprobe Lauchhammer Nr. 3[1]) stellte eine tiefbraune, verhältnismäßig dichte, bröcklige Masse mit deutlicher Schichtung dar, die neben Wurzeln noch gut erhaltene, braune Holzstücke aufwies. Beim Trocknen schrumpfte sie zu grauschwarzen, harten, bröckligen Stücken stark zusammen.

Torfprobe Lauchhammer Nr. 4 enthielt in der wie bei Nr. 3 gekennzeichneten Grundmasse neben moosartigen Bestandteilen auch einzelne breite, schilfartige Bander und weiße Wurzeln. Sie war etwas poröser als 3 und zeigte ebenfalls eine blättrige Schichtung.

Torfprobe Lauchhammer Nr. 5 war dichter, fester und weniger deutlich geschichtet als 3 und 4. Ihre Hauptmasse, in der neben immerhin noch gut erhaltenen, braunen Holzstücken

---

[1]) Die Bezeichnungen 3, 4 und 5 waren zur Unterscheidung der einzelnen Proben von der Fabrik gewählt worden

sich nur noch vereinzelt weiße Wurzeln vorfanden, stimmte im allgemeinen in seiner äußeren Beschaffenheit mit der der Probe 4 überein. In trockenem Zustand glichen Nr. 4 und 5 der Probe 3.

Die Wasserbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß gute Durchschnittsproben so lange (24—40 Stunden) bei 105° getrocknet wurden, bis die Differenz zweier aufeinander folgender Wägungen nach erneutem 2stündigen Stehen im Trockenschrank weniger als 0,2 % betrug.

Da bekanntlich der Wassergehalt des trockenen Torfes sich mit der Luftfeuchtigkeit ändert, wurden stets zu Beginn der einzelnen Versuche entsprechende Wasserbestimmungen vorgenommen.

II. Verhalten des Torfes beim Erhitzen auf 200° und 250° und Urdestillation des Torfes.

Im Vergleich zu den von Hoering[1]) unternommenen, eingehenden Untersuchungen kommt den Ergebnissen früherer Schwelversuche[2]) nur untergeordnete Bedeutung zu. Er hat als erster den Torf unter den verschiedensten Bedingungen der trockenen Destillation unterworfen und ein Verfahren ausgearbeitet, das hinsichtlich der Arbeitsweise jeder wissenschaftlichen Anforderung genügen dürfte.

Immerhin hat er bei seinen vielen Versuchen vielleicht den Umstand zu wenig berücksichtigt, daß sich je nach der Herkunft und dem erreichten Zersetzungsgrade des Torfes die Ausbeuten an Torfkoks, Teer, Ammoniak, Gas usw. wesentlich steigern lassen.

Die unter diesem Gesichtspunkt und zur Orientierung von uns angestellten Versuche haben die in Tafel 1 zusammengestellten Resultate ergeben.

a) Erhitzen des Torfes auf 200° und 250°.

In Übereinstimmung mit den von Hoering erzielten Ergebnissen[3]) geht aus der Tafel hervor, daß selbst bei längerem Erhitzen des Torfes auf 200° Teer nur spurenweise auftritt. Immerhin findet auch hier schon eine Veränderung des Torfes in der Weise statt, daß er sein „hygroskopisches" und einen Teil seines „chemisch konstitutionellen"[4]) Wassers verliert. Bei 250° gibt

[1]) Hoering, l. c. S. 265 u. f.
[2]) Desgleichen, S. 282 u. f.
[3]) Hoering, l. c., S. 267.
[4]) Desgleichen, S. 183.

Tafel 1.

Bezeichnung des Torfes		Wasser-gehalt %	Asche-gehalt %	Destillationsprodukte: Koks %	Urteer: Gesamt-teermenge %	Urteer: neutrale¹) und saure Anteile %	Urteer: saure¹) Anteile %	Urteer: Paraffin¹) %	Urteer: Paraffin¹) Schmelzpunkt °C	Wasser %	Gas und Verlust %
1 Erhitzen des Torfes auf höhere Temperatur.											
Velener Brenntorf	200°	0,9	—	95,1	0	—	—	—	—	4,7	0,2
Velener Brenntorf	250°	1,0	—	80,5	1,9	nicht bestimmt				12,6	5,0
2. Schwelanalysen											
Velener Brenntorf	a) lufttrocken	22,7	1,8	47,9	11,8	nicht bestimmt				6,5	33,8
Velener Brenntorf	b) bei 105° getrocknet	0,6	1,8	44,3	12,8	nicht bestimmt				24,1	18,8
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	3 für sich	1,0	6,77	47,5	18,5	82,0	13,5	14,0	63—65°	15,1	18,9
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	3 in Gegenwart von Wasser	1,0	6,77	48,0	18,0	82,0	13,5	14,0	63—65°	19,7	14,8
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	4 für sich	1,6	7,61	49,3	18,0	82,6	12,6	13,3	63—65°	22,4	10,3
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	4 in Gegenwart von Wasser	1,6	7,61	49,0	15,6	82,6	12,6	13,3	63—65°	21,1	14,3
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	5	1,1	6,62	43,0	25,9	77,4	14,5	16,8	61—62°	15,1	16,0
Lauchhammer-Torf (bei 105° getrocknet)	5	1,1	6,62	43,7	28,2	77,4	14,5	16,8	61—62°	19,2	8,9

¹) % bezogen auf den Teer

der Torf bereits, wenn auch nur in geringer Menge, die üblichen Destillationsprodukte Teer, Wasser, Gas, und es verbleibt ein außerlich nur etwas dunklerer, bröckliger und leicht zerreibbarer, sonst aber kaum veränderter Torfrückstand.

b) Urdestillation.

Der Schwelprozeß, den wir nach der von Franz Fischer und Hans Schrader ausgearbeiteten Methode[1]) (mäßig schnelles Erhitzen im Aluminiumschwelapparat auf 500°) vornahmen, verlief bei den von uns untersuchten Torfproben: Velener Brenntorf, Lauchhammer-Torf 3, 4 und 5 stets in der gleichen Weise. Während bis 270° in der Hauptsache Wasser abgespalten wurde, entstanden über 270°, in größerer Menge jedoch erst von 300° an anfangs helle, mit steigender Temperatur mehr und mehr dunkel gefärbte, öhge, teerartige Produkte.

Bei der Verkokung von bei 105° getrocknetem Torf hatte die etwaige Zugabe von Wasser, die bekanntlich die Menge der benzollöslichen Extraktstoffe bedeutend vermehrte[2]) und somit möglicherweise auch die Teerbildung begünstigen konnte, auf die Ausbeuten an Koks und Teer keinen Einfluß[3]).

Qualitativ war der erhaltene Halbkoks vom Velen-Torf und den Lauchhammer-Proben nur insoweit verschieden, als letztere einen festen, harten, ersterer dagegen einen mehr bröckligen, porösen und leichter zerreibbaren Koks lieferten, ein Umstand, der durch die Zusammensetzung und allgemeine Beschaffenheit des angewandten Materials hinreichend erklärt wurde. Hinsichtlich des Alters der einzelnen Torfproben gab, wie zu erwarten stand, der aus der größten Tiefe stammende Lauchhammer Torf 5 die höchste Teerausbeute (26—28 % gegen 16—17 % bei L. 3 und 4 der oberen Schicht), wobei der Koksrückstand von 49 % auf 43 % zuruckging.

Die Zerlegung der erhaltenen Urteere in Paraffin, saure und neutrale Öle ergab, daß der Teer des am meisten zersetzten Torfes den höchsten Paraffingehalt aufzuweisen hatte, wahrend eine wesentliche Zunahme der neutralen bezw. sauren Öle im Urteer des ältesten Torfes nicht festzustellen war. Sie betrug rund 2 %.

[1]) Ang. Chem. **33**, 172 (1920).

[2]) Abh Kohle **3**, 314 (1918).

[3]) Wir finden also hier ähnliche Verhältnisse, wie sie später auch bei Versuchen mit Braunkohle festgestellt wurden, vergl. S 84 u. f

Die bei der Urdestillation erhaltenen Ergebnisse sind erklärlich. Als Hauptteerbildner dürften wohl auch beim Torf, ähnlich wie bei der Braunkohle, wachs- und harzartige Stoffe in Frage kommen. Auf der Tatsache, daß, wie wir gesehen haben [1]), die Menge des Bitumens des Torfes mit der Tiefe zunimmt, was auf die schwere Angreifbarkeit der bituminösen Substanzen und die leichte Zersetzlichkeit der celluloseartigen Bestandteile zurückzuführen ist, beruht dann auch die größere Teerausbeute beim Verschwelen der Torfe der unteren Schichten des gleichen Profils.

Wenn man die erhaltenen Höchstausbeuten an Teer vergleicht mit den Ausbeuten, die z. B. gute Schwelkohlen liefern, so muß man allerdings sagen, daß bei den untersuchten Torfproben die Ausbeuten recht günstige sind. Eine Ausbeute von 27 % bei der untersten Schicht und selbst eine Ausbeute von 16—18 % bei den oberen Schichten des Lauchhammer Torfes und von 13 % bei dem Velener Brenntorf übertrifft im ersten Falle recht erheblich die Teerausbeuten der üblichen Schwelkohlen und erreicht bei den Teerausbeuten im letzten Beispiele immerhin noch die untere Grenze der für die Destillation gerade noch verwendbaren Braunkohlen. Andererseits zeigen aber auch diese Versuche, wie weitgehend verschieden selbst Torfe derselben Lagerstätte sind.

Was die Beschaffenheit der gewonnenen Urteere anbetrifft, so ist, um Vergleiche zu ermöglichen, in den Urteeren der Paraffingehalt (mit Azeton bei 0°) und der Gehalt an sauren und neutralen Ölen bestimmt worden, in gleicher Weise wie das früher für die Zerlegung der Vakuumteere aus Braunkohle angegeben ist [2]).

Wie man sieht, unterscheiden sich die Teere von Probe 3 und 4 in ihrer Zusammensetzung kaum. Diese beiden Torfproben können demnach nicht wesentlich voneinander verschieden sein, worauf ja auch schon die ziemlich übereinstimmenden Resultate bei der Destillation hinweisen. Von besonderem Interesse ist der

	Paraffin	Öl (sauer + neutral)	Gehalt des Teeres an sauren Anteilen
L. [3]) 3 . .	14 %	82 %	14 %
L. 4 . .	18 „	88 „	13 „
L 5 . .	17 „	77 „	15 „

[1]) Dieses Buch S. 2 u. f

[2]) Abh Kohle 2, 31 f. (1917).

[3]) L = Lauchhammer.

verhältnismäßig geringe Gehalt der Teere an sauren Produkten. Wenn man bedenkt, daß Urteere aus Steinkohle bis zu 50 %, Urteere aus Braunkohle (Unionbriketts) etwa 36 %, Urteere aus Lignitkohle über 50 % saure Anteile enthalten, so ist im Vergleich hierzu deren Menge bei den Torfteeren gering. Sie entspricht etwa dem Gehalte an sauren Produkten der Urteere aus mitteldeutscher Schwelkohle. Auf den Zusammenhang zwischen Teer- und Extraktausbeute ist bereits im Abschnitt über die Extraktion hingewiesen.

Abweichende Ergebnisse finden wir bei L. 5. Hier ist der Paraffingehalt der Teere um etwa $^1/_4$ höher als bei den Teeren aus L. 3 und L. 4, die Menge an öligen Anteilen entsprechend geringer. Man könnte dies am zwanglosesten so erklären, daß das Bitumen eine andere Zusammensetzung hat und zwar im letzten Falle wachsreicher und harzärmer ist, denn Wachsteere enthalten bekanntlich[1]) reichlich Paraffin, Harzteere nur geringe Mengen oder gar kein Paraffin. Den Harzgehalt der verschiedenen Torfproben haben wir bei diesen orientierenden Versuchen nicht bestimmt, so daß ein experimenteller Beweis für diese Erklärung nicht vorhanden ist. Es wäre ja auch noch eine andere Erklärung denkbar. Man könnte annehmen, daß bei L. 3 und L. 4 außer dem Bitumen noch Torfbestandteile an der Teerbildung beteiligt sind, die bei L. 5, einem älteren Torfe, durch Zersetzung schon verschwunden sind. Und zwar müßten dann diese Bestandteile vornehmlich ölige Anteile ergeben haben. Durch deren Verschwinden wäre dann zunächst der höhere Paraffin- und der geringere Ölgehalt bei L. 5 zu erklären. Außer diesen durch Zersetzung verschwundenen teerbildenden Bestandteilen müssen dann auch noch andere keinen Teer liefernde Substanzen infolge Zersetzung verschwunden sein, da anders in diesem Falle die größere Teerausbeute bei L. 5 nicht zu erklären wäre. Jedenfalls durfte die erstere Erklärung die naturlichere sein.

Sind an und für sich die Teerausbeuten bei den untersuchten Torfen recht günstige, so ist auch die Zusammensetzung der Teere insofern eine ganz gute, als sie reichliche Mengen neutraler Öle liefern und wenig saure Anteile enthalten. Der Paraffingehalt ist etwa der wie bei den Urteeren aus rheinischen Unionbriketts (etwa 15 %), wahrend Schwelkohle etwa 30 % liefert.

---

[1]) Abh Kohle 3, 334 (1918)

Versuchsteil.

1. Verhalten des Torfes bei zweistündigem Erhitzen auf 200° bezw. 250°.

20 g Velener Brenntorf mit 0,9 % Wassergehalt wurden wie bei der Urteerbestimmung in dem bekannten Aluminiumschwelapparat[1]) 2 Stunden auf **200°** erhitzt. Außer einem dunkelbraunen bis schwarzen, bröckligen und leicht zerreibbaren, im allgemeinen dem Ausgangsmaterial ähnelndem Torfrückstand von 18,85 g = 95,1 % erhielten wir 0,93 g = 4,7 % eines nicht unangenehm riechenden, stark sauren, klaren, wässrigen Destillats.

Die Resultate änderten sich erheblich, als wir 20 g Velener Brenntorf mit 1,0 % Wasser 2 Stunden auf **250°** erhitzten. Der Versuch ergab:

15,95 g	=	80,5 %	Torfrückstand, der dem bei 200° erhaltenen völlig glich;
0,38 g	=	1,9 „	Teer, der sich aus Paraffin und geringen dunklen, öligen Produkten zusammensetzt;
2,5 ccm	=	12,6 „	Wasser und
		5,0 „	Gas und Verlust.

Das trübe, gelbliche Gesamtdestillat reagierte sauer.

2. Schwelanalysen.

Die Urteerbestimmungen wurden in dem von Franz Fischer und Hans Schrader konstruierten Aluminiumschwelapparat und nach der von ihnen ausgearbeiteten Methode ausgeführt.

a) Velener Brenntorf.

Bei Zusatz von 2,4 ccm Wasser ergaben 20 g Torf[2]) mit 0,6 % Wasser und mit 22,7 % Wasser:

[1]) Ang Chem **33**, 172 (1920).

[2]) Mit Rücksicht auf den Einfluß des Wassergehaltes auf die Ausbeute an Bitumen bei der Extraktion hatten wir hier, ohne zunächst besondere Versuche über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Teerausbeute bei der Destillation angestellt zu haben, etwa 15 % Wasser (berechnet auf den angewandten trockenen Torf) zugegeben. Über die Unwirksamkeit eines Wasserzusatzes klärten uns vergleichende Versuche beim Lauchhammer Torf auf

	(bei 105° getrocknet)		(lufttrocken)	
Koksrückstand . .	8,8 g	= 44,3 %[1])	7,4 g	= 47,9 %,
Urteer	2,55 g	= 12,8 „	1,82 g	= 11,8 „ ,
Zersetzungswasser	4,8 ccm	= 24,1 „	5,2 ccm	= 35,6 „ ,
Gas und Verlust		18,8 „		4,7 „ ,
		100,0 %		100,0 %.

Während sich bis 270° nur eine klare, farblose, wässrige Flussigkeit in der Vorlage ansammelte, gingen von 270—300° gelblichweiße Dämpfe und von 300° ab immer dunklere, ölige Produkte in die Vorlage über. Nach Beendigung der Versuche setzten sich die Destillate aus einem farblosen, sauren, wässrigen, einem bei 0° gelblichweißen, festen und einem z. T. auch schon in kaltem Wasser festen, dunkeln Anteil zusammen.

Die stark zusammengefallenen Koksrückstände bestanden aus matten, schwarzen, teils festen, bröckligen und leicht zerreibbaren, teils auch pulverigen, porösen Produkten, an denen die Struktur des Ausgangsmaterials äußerlich noch zu erkennen war. Irgendwelche Anzeichen von Backfähigkeit waren nicht festzustellen. Der Aschegehalt des Torfes betrug im Mittel 1,84 %. Die weißgraue bis rötliche Asche enthielt unter anderem neben Eisen auch Mangan.

b) Torfprobe Lauchhammer Nr. 3.

Aus 20 g bei 105° getrocknetem Torf mit 1,0 % Wassergehalt wurde erhalten:

	1. Versuch (nach Zugabe von 3 ccm H_2O)		2 Versuch (ohne Wasserzusatz)	
Koksrückstand . .	9,4 g	= 47,5 %	9,5 g	= 48,0 %,
Urteer	3,72 g	= 18,5 „	3,56 g	= 18,0 „ ,
Zersetzungswasser	2,95 ccm	= 15,1 „	3,9 ccm	= 19,7 „ ,
Gas und Verlust		18,9 „		14,3 „ ,
		100,0 %		100,0 %

Verlauf des Versuches wie vorhin.

Das Destillat bestand aus einer sauren, farblosen, wässrigen Flüssigkeit und einem gelblichweißen bis tiefdunkel gefärbten, halbfesten Körper.

---

[1]) Sämtliche Analysenresultate beziehen sich auf bei 105° getrockneten Torf

Der stark zusammengefallene, matte, tiefschwarze Koksrückstand zeigte äußerlich noch die gleiche Struktur wie das Ausgangsmaterial und bestand in der Hauptsache aus losen, ziemlich festen, harten, kleinen Stücken.

c) Torfprobe Lauchhammer Nr. 4.

20 g Torf mit 1,6 % Wasser gaben

	ohne Wasserzusatz		in Gegenwart von 2,5 ccm H_2O	
Koksrückstand . .	9,7 g	= 49,3 %	9,65 g	= 49,0 %,
Urteer	3,54 g	= 18,0 „	3,06 g	= 15,6 „,
Zersetzungswasser	4,40 ccm	= 22,4 „	4,15 ccm	= 21,1 „,
Gas und Verlust		10,3 „		14,3 „,
		100,0 %		100,0 %.

Verlauf des Versuches, wie vorher bei Nr. 3 angegeben.

Destillat und Koksrückstand unterschieden sich nach Aussehen, Farbe, Struktur und innerem Zusammenhalt nicht von den entsprechenden Produkten der Probe 3.

d) Torfprobe Lauchhammer Nr. 5.

20 g Torf mit 1,1 % Wassergehalt lieferten ohne jeden weiteren Wasserzusatz:

Koksrückstand . .	8,56 g	= 43,0 %	8,65 g	= 43,7 %,
Urteer	5,15 g	= 25,9 „	5,58 g	= 28,2 „,
Zersetzungswasser	3,0 ccm	= 15,1 „	3,80 ccm	= 19,2 „,
Gas und Verlust		16,0 „		8,9 „,
		100,0 %		100,0 %.

Verlauf des Versuches wie vorhin.

Destillat und Rückstand unterschieden sich in ihren äußeren allgemeinen Eigenschaften kaum von den entsprechenden Produkten der Proben 3 und 4. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur hatten die Destillate der Proben 3 und 4 eine graubraune bis grauschwarze Färbung angenommen, während das Destillat der Probe 5 etwas dunkler gefärbt war.

3. Urteeruntersuchungen der Proben 3—5 des Lauchhammer Torfes.

Die Untersuchungen der Urteere auf ihren Paraffin- und Phenolgehalt wurden nach der im hiesigen Institut[1]) ausgearbeiteten Methode vorgenommen.

[1]) Abh. Kohle 2, 31 u. f. (1917).

Aliquote Teile der auf 0° abgekühlten und von Wasser möglichst befreiten Teerkuchen wurden bei 0° mit Azeton behandelt, das auf dem Filter zurückbleibende, dunkel gefärbte Paraffin durch Umlösen aus Benzol gereinigt und nach dem Verjagen des Lösungsmittels bestimmt. Den Rückständen der bräunlichgelben Azetonfiltrate wurden durch dreimaliges Ausschütteln mit 2 n. Kalilauge die sauren Bestandteile entzogen; die alkalischen Lösungen wurden dann durch dreimalige Ätherextraktion von den etwa suspendierten öligen Anteilen befreit. Nach dem Ausfällen der sauren Bestandteile aus der alkalischen Lösung mittels Schwefelsaure wurden sie in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherauszuge über Natriumsulfat und nach dem Verjagen des Äthers gewogen. Es ergaben:

Lauchhammer Nr. 3: 1,17 g Urteer; 0,17 g = 14,0 % (bezogen auf Teer) Paraffin, Schmelzpunkt: 63—65°, von dunkler Farbe und 0,959 g = 82,0 % eines dunklen, hygroskopischen, bei Zimmertemperatur halbfesten, azetonlöslichen Öls, das 0,158 g = 13,5 % (bezogen auf Teer) dunkle, feste, matte, bei Wasserbadtemperatur einschmelzbare, saure Bestandteile enthielt.

Lauchhammer Nr. 4: 1,16 g Urteer; 0,154 g = 13,3 % dunkles, bei 63—65° schmelzendes Paraffin und 0,95 g = 82,6 % azetonlösliches, dunkles, halbfestes, nach Pech riechendes, sehr hygroskopisches, ein farbloses Öl enthaltendes Produkt mit 0,147 g = 12,6 % einer festen, dunklen, matten, bei 100° geschmolzenen, phenolartigen Substanz.

Lauchhammer Nr. 5: 1,02 g Urteer; 0,172 g = 16,8 % dunkelbräunliches, bei 61—62° schmelzendes Paraffin und 0,792 g = 77,4 % eines stark hygroskopischen, dunklen Produktes mit 0,148 g = 14,5 % sauren, bei Wasserbadtemperatur schmelzbaren Anteilen.

Zusammenfassung.

1. Es werden zunächst alle für die in diesen Abhandlungen und in den anderen Arbeiten über Torf als Ausgangsmaterialien dienenden Torfproben beschrieben.
2. Die ausgeführten Versuche haben ergeben, daß beim Erhitzen des Torfes auf 200° Teer nur spurenweise auftritt, daß dann bei etwa 250° Teerbildung, wenn auch nur in geringem Maße, beginnt.

3. Die Urdestillationen haben zu dem Ergebnis geführt, daß der jüngere Torf geringere Teerausbeute gibt als der ältere. Weiterhin hat sich gezeigt, daß man unter den Torfen ähnlich wie bei den Braunkohlen auch mit dem Vorkommen von außerordentlich teerergiebigen Arten rechnen muß. Eine Ausbeute von 18—28 % Teer bei den Lauchhammer Torfen (bezogen auf Torf-Trockensubstanz) kommt z. B. den Teermengen gleich, die eine recht gute Schwelkohle liefert. Trotz der hohen Teerausbeuten ist der Gehalt an sauren Anteilen (rund 13 %) als verhältnismäßig gering anzusprechen, der Paraffingehalt ist etwa der, wie ihn z. B. die rheinische Braunkohle liefert. Eine planmäßige Durchforschung der Torflager auf ihren Bitumengehalt und ihre Teerergiebigkeit wäre daher sehr erwünscht.

Mülheim-Ruhr, Juni 1920.

13. Über die trockene Destillation von Lignin und Cellulose.

Von

Franz Fischer und **Hans Schrader.**

Die trockene Destillation von Cellulose ist öfter Gegenstand eingehender Arbeiten gewesen und in der Literatur häufig beschrieben worden[1]. Über die Verschwelung des Lignins ist neuerdings von Heuser und Skiöldebrand[2] berichtet worden. Jedoch sind die bei der Destillation dieser Stoffe entstehenden Teere noch verhältnismäßig wenig bekannt.

Aus der Cellulose erhielten Pictet und Sarasin[3] bei der Destillation im Vakuum als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 30% der angewandten Cellulose das Lavoglukosan, ein Anhydrid der Glukose, welches durch weitere Destillation unter gewöhnlichem Druck dieselben Produkte liefert, die bei der Verschwelung der Cellulose selbst unter gewöhnlichem Druck auftreten, so daß also daß Lavoglukosan als ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Celluloseteers aufzufassen ist. Die eingehendere Untersuchung der Übergänge vom Lävoglukosan zum gewöhnlichen Celluloseschwelteer, die besonderes Interesse bieten würde, steht noch aus.

Über den Ligninteer sind neuere Arbeiten nicht vorhanden, eine Veröffentlichung darüber haben Heuser und Skiöldebrand[4] in Aussicht gestellt. Auch ist eine Vakuumdestillation des Lignins unseres Wissens noch nicht gemacht worden.

Da wir uns eingehender mit dem Lignin und der Cellulose als den Hauptbaustoffen des Pflanzenkörpers beschäftigen, und wir in Ergänzung der Angaben der Literatur das Verhalten dieser

[1] Bezüglich der einzelnen Literaturstellen vergl Abh. Kohle **1**, 176 (1915/16), **3**, 287 (1918). Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, Berlin 1921, S. 152—166

[2] Heuser und Skiöldebrand, Z angew. **32**, 41 (1919), s a Hägglund, C 1919 III, 186.

[3] Helvetica chim acta **1**, 87 (1918).

[4] L. c.

Stoffe bei der Erhitzung aus eigener Anschauung kennen lernen und vergleichen wollten, haben wir dieselben unter einheitlichen Bedingungen aus einem Aluminiumschwelapparat destilliert, dessen Anwendung, wie wir im Folgenden zeigen werden, die Arbeit zu einer sehr einfachen und in ihren Ergebnissen recht befriedigenden gestaltete.

Über die Darstellung von Lignin.

Um uns zunächst über die Herstellung von Lignin aus r durch Hydrolyse der Celluloseanteile mittels hochkonzentrierter Salzsäure aus eigener Anschauung zu unterrichten, haben wir folgenden Versuch gemacht.

Kiefernsägemehl wurde fein gesiebt und das Pulver zur Entfernung von Harz und Öl mit Benzol bei 120° im Schütteldruckgefäß ausgezogen. Beim Abdampfen des Benzols hinterblieb ein zum größten Teil hochsiedendes, rotbraunes Öl mit eigentümlichem Geruch. Aus 335,3 g Sägemehl wurden durch 1500 ccm Benzol in 3 Stunden 9,6 g Öl ausgezogen, das sind 2,86%.

Das entharzte Sägemehl wurde im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die Analyse einer bei 111° und 20 mm Druck über P_2O_5 vollständig getrockneten Probe ergab 49,91% C und 6,00% H. Zur Herstellung von Lignin wurden 100 g Sägemehl mit 1,1 l Salzsäure D. 1,22, ¼ Stunde auf der Maschine geschüttelt. Darauf versuchte man abzusaugen, jedoch war die Filtration nach 24 Stunden noch nicht beendet. Es wurde deshalb nochmals mit 150 ccm Salzsäure ¼ Stunde geschüttelt. Darauf ging die Filtration glatt vonstatten. Erst wurde mit Salzsäure D. 1,19, dann mit Wasser nachgewaschen und schließlich das Lignin solange mit Wasser ausgekocht, bis die Flüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gab. Das Lignin wurde an einem warmen Ort getrocknet; 29,6 g. Es enthielt noch 4,1% Wasser, so daß die Ausbeute 28,4% betrug. Willstätter und Zechmeister[1]) erhielten nach der gleichen Methode aus Fichtenholz 30% Lignin, Heuser und Skiöldebrand[2]) 33,1%, Hagglund[3]) kam auf 28%.

Die Zusammensetzung des bei 111° und 20 mm Druck über P_2O_5 getrockneten hellbraunen Pulvers war 63,12% C und 5,53% H[4]).

[1]) B 46, 2406 (1913)
[2]) Z f. angew. Ch. 32, 41 (1919).
[3]) Arkiv for Kemi, Min. och Geol 7, 1 (1918), C. 1919 III, 186
[4]) Mittelwert aus zwei sehr gut übereinstimmenden Analysen

Da der Aschegehalt des Lignins 2,58 % betrug, berechnet sich die Zusammensetzung der aschefreien Substanz auf 64,79 % C und 5,68 % H. Das von Hägglund dargestellte Lignin enthielt 65,47 % C und 5,47 % H. Der Methoxylgehalt unseres Lignins war 13,1 % (gefunden 13,01 und 13,15 %), während Hägglund 14,39 % fand. Das von uns angewendete Kiefernholzmehl hatte einen Methoxylgehalt von 4,76 %; das daraus hergestellte Lignin mußte also, falls samtliches Methoxyl bei demselben verblieb, 16,7 % davon enthalten Wir fanden nur 13,1 %, also 22 % weniger. Bei der Salzsäurebehandlung wird ein Teil der Methoxylgruppen aus dem Lignin abgespalten, bezw. bleibt an den durch Salzsäure löslichen Teil des Holzes gebunden.

Das von uns hergestellte Lignin gibt mit Phlorogluzin-Salzsäure[1]) keine Rotfärbung mehr; unter dem Mikroskop betrachtet bleiben die gelblichrot durchscheinenden Stückchen in der Farbe unverändert. Dagegen gibt Hägglund an, bei seinem Präparat tiefrote Purpurfärbung beobachtet zu haben. Dieser Unterschied rührt daher, daß Hägglund die hochkonzentrierte Salzsäure nur kurze Zeit (1/4 Stunde) einwirken ließ, während wir langere Zeit damit behandelten, wodurch die rotfärbende Substanz allmählich zerstört wird.

Daß das Lignin selber durch die Salzsäure Veranderungen im Molekül erleidet, zeigt die Angabe Hägglunds[2]), wonach das Salzsäurelignin in Ca-Disulfitlösung nur noch beschränkt löslich ist.

Derselbe Forscher fand, daß bei der Salzsäurebehandlung ein Teil der Methoxylgruppen abgespalten wird[3]).

Für die folgenden Versuche verwandten wir ein Lignin, das wir der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen verdanken. Dasselbe war aus Nadelholzsägemehl durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure hergestellt und bestand aus kleinen braunen Spänen, die die Struktur des Holzes zeigten. Es hatte fast den gleichen Methoxylgehalt wie das von uns hergestellte Lignin, namlich 13,6 % Der Aschegehalt des Stoffes war 3,33 %, die Zusammensetzung auf aschefreie Substanz umgerechnet 62,70 % C und 5,17 % H

---

[1]) Über die Phlorogluzinreaktion siehe auch Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3 Aufl., Bd. 2, 336, Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd 1, 690 Ferner Hägglund l. c

[2]) l c.

[3]) Vgl. Klason, B. 53, 1867 (1920), Pringsheim und Magnus C. 1919 III, 668

Trockene Destillation von Lignin.

I. Über den Einfluß des Erhitzens auf die Teerausbeute.

Wir führten die Destillation in Mengen von rund 10—30 g Substanz in einem Aluminiumschwelapparat[1]) aus. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß die Ausbeute an Urteer ganz wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens der Retorte abhängt. Steigert man nämlich während der Entwicklung des Teeres die Temperatur des Schwelapparates mäßig schnell, so ist die Urteerausbeute besser, als wenn man zu langsam erhitzt und um vieles besser, als wenn man rasch mit der Temperatur hochgeht.

Die folgende Tafel, deren Versuche in der analytischen Abteilung des Instituts von Herrn Dr. Breuer ausgeführt wurden, zeigt die Abhängigkeit der Teerausbeute von der Art der Erhitzung:

Tafel 1

20 g Lignin (Goldschmidt), bei 105° getrocknet, im Aluminiumschwelapparat destilliert.

Versuch	Dauer des Versuchs Minuten	Menge der Destillationsprodukte in % des angewandten Lignins Urteer %	Schwelwasser %	Halbkoks %
1	45	5,2	14,5	61,0
2	45	5,5	15,0	61,5
3	120	9,8	16,0	62,0

In Versuch 3 wurde die Temperatur von 270° bis auf 500° im Laufe von etwa 90 Minuten langsam gesteigert. Die Ausbeute an Urteer ist zwar bedeutend besser, jedoch zeigen die weiter unten in Tafel 2 aufgeführten Ergebnisse, daß sie sich noch steigern läßt, wenn man etwas rascher destilliert. (In etwa 50 Minuten von 270 bis 500°.) Aus den Versuchen geht hervor, daß der Urteer des Lignins gegen Überhitzung sehr empfindlich ist. Steigert man die Temperatur, ehe die im Innern der Beschickung befindlichen Teile annahernd die Temperatur der Retorte angenommen haben, so wird der aus den inneren kalteren Teilen entweichende Teer in den heißeren Teilen zersetzt, erfährt also das gleiche Schicksal, wie der Urteer in der Gasretorte bezw. im Koksofen. Geht man zu langsam mit der Temperatur hoch, so tritt infolge zu langen

[1]) Vgl S. 55.

Verweilens des Teeres in der Retorte ebenfalls eine Zersetzung desselben und daher Verlust ein. Dazwischen liegt ein Mittelweg der Erhitzung, auf welchem man zu Höchstausbeuten an Teer gelangt.

2. Die Ausbeuten an Destillationsprodukten.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse weiter aufgearbeiteter Destillationsversuche zeigt Tafel 2. Dieselben sind umgerechnet auf wasserfreie Substanz, während für die Versuche selber bei gelinder Temperatur getrocknetes, also noch nicht völlig trockenes Lignin verwendet wurde.

Während die Versuche 1, 2 und 4, bei denen die Temperatur in etwa 50 Minuten von 270 auf 500° gesteigert wurde, eine einigermaßen übereinstimmende Urteerausbeute, nämlich zwischen 12,3 und 14,4 % lieferten, zeigt Versuch 3 mit 9,9 % Urteer eine starke Abweichung. Bei diesem Versuch wurde besonders langsam erhitzt. Infolge des längeren Aufenthaltes des Teeres in der Retorte findet dann, wie gesagt, offenbar eine größere Zersetzung, gewissermaßen ein Kraken desselben statt, welches eine Verminderung der Urteerergiebigkeit zur Folge hat. Bei Versuch 3 liegt auch die höchste Wassermenge; wahrscheinlich hat sich in diesem Falle bei der langsam erfolgenden Gasentwicklung das Wasser vollständiger niedergeschlagen, während bei den andern Versuchen dieser Teil mit den Gasen fortgeführt wurde.

Die Ausbeute des Halbkoks ist recht gleichmäßig, sie schwankt nur um $^1/_2$ %, nämlich von 57,0 bis 57,6 %. Der Halbkoks war schwarz und zeigte noch die Struktur des angewandten Lignins,

Tafel 2
Urdestillation von Lignin.

Nr des Versuchs	Angewandte Substanzmenge (wasserfrei berechnet) g	Wasser %	Urteer (Destillat — Wasser) %	Halbkoks %	Gas (als Differenz berechnet) %	Im Urteer: Neutrale Anteile %	Im Urteer: Saure Anteile %
1	8,7	10,2	14,4	57,2	19,2	1,6 (1 und 2 zusammen)	8,4 [1])
2	17,5	13,6	13,6	57,0	15,8		
3	31,6	15,2	9,9	57,6	17,3	1,4	6,3 [1])
4	31,6	13,9	12,3	57,1	16,7	1,6	2,0 i. Soda lösl. 4,2 nur in Ätzalkali lösl.

[1]) Enthalten sodalösliche Teile.

das heißt die Form kleiner Späne. Wenn man ihn mit einer Flamme erhitzt, so pflanzt sich die Glüherscheinung ebenso wie beim Cellulose- und Braunkohlenhalbkoks von selbst durch die ganze Masse fort.

Im allgemeinen stimmen die erhaltenen Zahlen mit denen von Heuser und Skiöldebrand[1]) überein. Letztere erhielten nämlich im Mittel von vier Versuchen 15,8% Teerwasser, 13,0% Teer und 50,6% Kohle. Letzterer Wert ist geringer als die von uns gefundenen Zahlen, weil wir nur bis etwa 500° erhitzten, während die genannten Forscher bis 650° gingen.

Über die Zahlen der letzten beiden Spalten der Tafel gibt der nächste Abschnitt nähere Auskunft.

3. Zerlegung des Urteers in neutrale und saure Anteile.

Bei der Aufarbeitung des Teeres erhielten wir folgende Zahlen (Taf. 3):

Tafel 3.

Zusammensetzung des Urteers in % der in Taf. 3 Spalte 4 angegebenen Mengen.

Nr. des Versuchs	Neutrale Bestandteile %	Saure Bestandteile aus ätherischer Lösung: insgesamt %	durch Soda %	durch Natronlauge %
1, 2	11,2	60,7	—	—
3	14,2	64,1	—	—
4	12,8	—	16,4	33,9

In Versuch 1 und 2 wurden die sauren Anteile in der Weise bestimmt, daß man nach der Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol den Teer mit Äther aufnahm, die sauren Anteile mit Natronlauge herausholte, dann ansäuerte und ausätherte. Bei Versuch 3 wurde der Teer unmittelbar mit Äther aufgenommen und das Wasser im Scheidetrichter abgelassen und gemessen. Bei der Destillation mit Xylol (Versuch 1 und 2) war der Teer etwas überhitzt worden, so daß die sauren Anteile zum großen Teil eine schwarzbraune, knetbare Masse bildeten. In Versuch 3 in unversehrtem Zustande gewonnen, waren dieselben ein bräunlichrotes, dickes Öl von angenehmem Geruch, aus dem sich kleine, zu Büscheln vereinigte

[1]) l. c. S. 44

Nädelchen ausschieden. Die neutralen Öle waren gelbbraun und schieden allmählich ebenfalls kleine, sternartig gruppierte, gerichtete Gebilde aus, deren Grenzlinien sich jedoch nicht scharf abzeichneten.

Der Gehalt des Urteeres an neutralen und sauren Ölen war folgender:

Versuch 1 und 2. Aus der Menge des Wassers berechnet[1]) 3,64 g Urteer

Gefunden:	Saure Öle	2,21 g
	Neutrale Öle	0,41 g
Also saure und neutrale Öle		2,62 g

Versuch 3. Aus der Menge des Wassers berechnet[1]) 3,11 g Urteer

Gefunden:	Saure Öle	1,99 g
	Neutrale Öle	0,44 g
Also saure und neutrale Öle		2,43 g

Es wurden also jedesmal weniger saure und neutrale Öle erhalten, als sich die Menge des Urteeres berechnet, wenn man die Menge des Wassers vom Gesamtdestillat abzieht. Bei Versuch 1 und 2 betrug die Menge der tatsächlich gefundenen sauren und neutralen Öle nur 72 % der berechneten Menge und bei Versuch 3 78 %. Das Verhältnis der gefundenen sauren und neutralen Öle zueinander zeigte bei beiden Versuchen nur mäßige Übereinstimmung, es betrug nämlich bei Versuch 1 und 2 5,4 : 1 und bei Versuch 3 4,5 : 1.

Der Fehlbetrag zwischen der Menge der gefundenen sauren und neutralen Öle und dem aus der Wassermenge berechneten Urteer erklärt sich aus der Anwesenheit betrachtlicher Mengen wasserlöslicher organischer Substanzen wie Essigsaure, Azeton, Methylalkohol usw. im Destillat. Diese waren zunächst z. T. im Wasser, z. T. im Teer gelöst. Bei der Wasserbestimmung mittels Xylol gingen sie zum Teil in das übergegangene Xylol, bei der Wasserbestimmung durch Ausäthern und Abheben gingen sie zum Teil in den Äther Bei dem nun folgenden Ausschütteln gingen sie zum Teil in die wassrig-alkalische Flüssigkeit und wurden nach dem Ansäuern der letzteren durch Äther nur unvollstandig wieder ausgezogen. Um den Betrag der in dieser Weise verlorenen Substanzen muß der Betrag der sauren und neutralen Öle hinter dem durch die Wasser-

[1]) Nach dem Ansatz (Urteer + Wasser) — Wasser

bestimmung ermittelten Urteer zurückbleiben. Bei den Steinkohlen sind diese Verhältnisse nicht zu beobachten, da deren Destillat nur wenig wasserlösliche Substanzen enthält.

In Versuch 4 wurden die alkalilöslichen Anteile weiter in „nur natronlaugelösliche“, also Phenole und „auch sodalösliche“ also Säuren oder stärkere Phenole zerlegt, indem man die ätherische Lösung zunächst mit Soda, dann mit Natronlauge ausschüttelte. Dabei wurden, wie Tafel 3 zeigt, 13 % neutrale Bestandteile, 16 % sodalösliche und 34 % in Natronlauge lösliche Anteile erhalten. Es fehlen also 37 %, die, abgesehen von Verlusten, auf Rechnung der wasserlöslichen organischen Substanzen zu schreiben sind. Die in Soda löslichen Auszüge, die ein rotbraunes, sehr viskoses Öl darstellten, rochen stark nach Essigsäure und ferner vanillinähnlich. Beim Stehen schieden sich kleine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus.

Die gleichen Kriställchen hatten sich aus dem Gemisch der soda- und natronlaugelöslichen Teerbestandteile des Versuchs 3 ausgeschieden; sie wurden dadurch gewonnen, daß man den Teer auf Ton goß. Dann blieben sie als eine helle, ziemlich geringe Kristallmasse zurück, die bei 160° Badtemperatur zu sublimieren begann. Bei 170—175° wurde bald ein aus farblosen Nadeln gebildetes Sublimat gewonnen; daß die Substanz noch nicht ganz rein war, zeigten Öltröpfchen an der Wandung des Glases. Der Schmelzpunkt der Substanz war dementsprechend nicht scharf und lag bei 195—199°; Vanillinsäure schmilzt bei 207°. Unsere Substanz löste sich leicht in Soda, beim Ansauern schied sie sich z. T. in kleinen, nach Vanillin riechenden Nädelchen aus. Anscheinend liegt also Vanillinsäure vor. Vanillinsäure wurde von Melander[1]) bei der Kalischmelze von Ligninsulfosäuren erhalten.

Trockene Destillation von Cellulose.

Für die Versuche wurde verwendet: für Versuch 1 Cellulose von Kahlbaum, gepreßt in Tafeln, bei 105° getrocknet; für Versuch 2 Cellulose von der Zellstoffabrik Waldhof, ungebleicht, in Bogen.

Destillation im Aluminiumschwelapparat.

Die Dauer der Destillation wurde gleich der beim Lignin bemessen (in 50′ von 270 auf 500°).

[1]) C. 1919 I, 862.

Tafel 4 zeigt die zahlenmäßigen Ergebnisse der Destillationsversuche und zwar für Nr. 2 umgerechnet auf wasserfreie Substanz; Nr. 1 wurde in getrocknetem Zustand destilliert.

Tafel 4.

Urdestillation von Cellulose

Nr des Versuchs	Angewandte Substanzmenge (wasserfrei berechnet) g	Wasser %	Urteer (Destillat — Wasser) %	Halbkoks %	Gas (als Differenz berechnet) %	Im Urteer: Neutrale Anteile %	Im Urteer: Saure Anteile %
1	20	32,0	24,2	23,8	20,0	—	—
2	27,3	34,8	21,2	26,6	17,4	6,6	2,01 Soda lösl. 1,7 nur in Ätzalkali lösl.

Die beiden Versuche zeigen unter sich keine großen Abweichungen. Das Destillationswasser war gelbbraun, hatte einen eigentümlichen Geruch, etwa wie das Öl, das sich mit Benzol aus Kiefernholz ausziehen laßt und zeigte eine schwach kongosaure Reaktion. In Versuch 1 wurde die Menge des Urteers durch Destillation mit Xylol ermittelt. In Versuch 2 wurde der Urteer mit Äther aufgenommen und im Scheidetrichter vom Wasser, das gemessen wurde, getrennt. Die im Äther enthaltenen Substanzen wurden durch Ausschütteln mit Natronlauge in neutrale und saure Bestandteile getrennt. Die neutralen Bestandteile wurden durch Abdampfen des Athers erhalten, die sauren durch Ansäuern der Natronlauge, Ausäthern und ebenfalls Verdampfen des Äthers. Letztere rochen stark nach Essig- und Ameisensaure. Sie wurden weiter nach dem Aufnehmen mit Äther durch Ausschutteln mit Sodalösung in starker und schwächer saure Verbindungen getrennt. Davon waren die aus der Soda abgeschiedenen Sauren verhältnismäßig leicht flussig und rochen nach Essig-, bezw. Ameisensaure, wahrend die aus der Natronlauge erhaltenen Phenole fast salbenartig waren und einen angenehmen, milden Geruch hatten, der die Anwesenheit von Karbolsäure nicht verriet[1]). Aus den Phenolen schieden sich kleine Kristallchen, Nädelchen und schuppenartige Bildungen aus. Die neutralen Anteile waren gelbbraun, ziemlich leicht flüssig und rochen ähnlich, aber starker als das Destillations-

[1]) Vgl Wichelhaus, B 43, 2923 (1910), auch Sarasin, C 1918 II, 528.

wasser. Aus dem Öl hatte sich eine geringe Menge feiner Schüppchen ausgeschieden. Die Menge der auf diese Weise erhaltenen teile zeigt Tafel 5.

Tafel 5

Zusammensetzung des Urteers in % der in Taf 4, Spalte 4 angegebenen Mengen.

Nr des Versuchs	Neutrale Bestandteile %	Saure Bestandteile aus ätherischer Lösung ausgezogen		
		insgesamt %	durch Soda %	durch Natronlauge %
2	31,1	31,6	9,4	8,0

Bezüglich der Menge des Urteeres, die viel größer gefunden wird, wenn man sie aus dem bei der Destillation entstandenen Wasser nach der Gleichung (Urteer + Wasser) — Wasser = Urteer berechnet, als die bei der Aufarbeitung tatsächlich erhaltenen Mengen neutraler und saurer Anteile betragen, gilt das Gleiche wie bei der trockenen Destillation des Lignins Gesagte. Es wurde daher auch, wie Tafel 5 zeigt, bei der Aufarbeitung des Urteeres die Summe der sauren Bestandteile zunächst ziemlich hoch, nämlich zu 31,6% gefunden, während bei weiterer Trennung die Summe der stärker und schwächer sauren Anteile nur 17,4% betrug; die wasserlöslichen Verbindungen waren bei der Aufarbeitung eben zum größten Teil verloren gegangen. Der Halbkoks war tiefschwarz; derjenige von der Kahlbaum-Cellulose matt, der aus der Waldhof-Cellulose etwas glänzend. Einmal entzündet, glimmen diese Stoffe wie Schwamm weiter.

Vergleichende Schlußbetrachtung.

Ein Vergleich der Destillationsergebnisse der Cellulose mit denen des Lignins lehrt folgendes: Bei der Cellulose ist die entstehende Wassermenge im Mittel mehr als doppelt so groß als beim Lignin (33 : 13), und die Urteermenge nahezu doppelt so groß (23 : 12). Da ferner die Gasmenge etwa die gleiche ist (37 . 34), so liefert die Cellulose weniger als die Hälfte Halbkoks als das Lignin (25 : 57). Von den Bestandteilen des Urteeres überwiegen bei der Cellulose die neutralen Anteile die sauren, während beim Lignin das Umgekehrte der Fall ist. So wurde bei der Cellulose gefunden, daß die neutralen Bestandteile 31% des aus der Wasser-

bestimmung berechneten Urteeres ausmachten, während nur 8 % Phenole gefunden wurden und 9 % sodazersetzende, saure Bestandteile, während beim Lignin die neutralen Anteile 13 %, die Phenole 34 % und die stärker sauren Verbindungen 16 % betrugen. Wie bereits erwähnt, stellen diese Zahlen nur Vergleichswerte dar, da ihre Summe eigentlich je 100 % betragen müßte Die Verluste, die bei der Cellulose über 50 % ausmachen, sind bedingt durch die Wasserlöslichkeit eines Teils des Urteeres. Bezieht man die Zahlen unmittelbar auf die zur Destillation verwandte Substanz, so ergibt sich folgendes. Aus der Cellulose entstanden 6,6 % neutrale Anteile, 1,7 % Phenole und 2,0 % sodazersetzende Verbindungen, während das Lignin 1,6 % neutrale Anteile, 4,2 % Phenole und 2,0 % sodazersetzende Bestandteile lieferte

An unserm Ergebnis der trockenen Destillation der Cellulose fällt besonders die hohe Teerausbeute von 21 bezw. 24 % auf, welche die von früheren Autoren erhaltene Ausbeute, die zwischen 3,3 und 7,1 % Teer schwankt[1]), ganz bedeutend überschreitet. Den Grund dafür suchen wir in der Wirkung der Aluminiumretorte, welche, jede Überhitzung vermeidend, die Temperatur ganz gleichmäßig zu steigern erlaubt, so daß keine durch ungleichmäßige Erwärmung hervorgerufene Zersetzung (Überhitzung) eintreten kann. Diese hohe Ausbeute an Teer aus Cellulose steht im Einklang mit der Teerausbeute aus Lignin und Holz, die wir gelegentlich der Beschreibung des Aluminiumschwelapparates veröffentlicht haben. In der Tabelle über die Schwelergebnisse[2]) finden sich nämlich folgende Zahlen.

	Urteerausbeute %
Cellulose	23,0
Buchensägemehl	18,5; 19,2
Lignin	11,9

Wir sehen also, daß das Holz, wie es zu erwarten war, bezüglich seiner Teerergiebigkeit zwischen der Cellulose und dem Lignin steht und zwar der Cellulose etwas näher.

[1]) Vgl. Abh. Kohle 3, 287 (1918).
[2]) S. 68 dieses Buches.

14. Über die Ozonisierung einiger Paraffin- und Montanwachsarten.

Von

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider.**

Gelegentlich der Ozonisation von Montanwachs durch Franz Fischer und Hans Tropsch[1]) war die Beobachtung gemacht worden, daß das rohe Montanwachs in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff von dem Ozon verhältnismäßig leicht angegriffen und über die Ozonide mindestens teilweise in Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht, deren Natriumsalze Schaumkraft besaßen, übergeführt wurde, während im Gegensatz hierzu unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das Braunkohlenhartparaffin so gut wie kaum verändert worden war und nach der Ozonisation, wie ein allerdings nur qualitativ durchgeführter Versuch ergab, ein Vorhandensein von wasserunlöslichen Säuren nicht festgestellt werden konnte[2]). Diese letztere Beobachtung war damals noch nicht besonders auffällig, denn diese Ergebnisse paßten sich den allgemein herrschenden Ansichten, die über die Widerstandsfähigkeit des Paraffins gegenuber chemischen Agenzien nach der Literatur bestanden, im allgemeinen an. Bei den etwa zwei Jahre später ausgeführten Druckoxydationen von Paraffin und Montanwachs mit Luft[3]) wurde für diese beiden Stoffe auffälligerweise gerade ein umgekehrtes Verhältnis bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit festgestellt, derart, daß das Paraffin recht leicht bei einer Temperatur von z. B. 170° angegriffen wurde und unter oxydativem Abbau in Fettsäuren von hohem, mittlerem und niederem Molekulargewicht übergeführt werden konnte, während das Montanwachs sich bei dieser Temperatur noch recht widerstandsfähig zeigte. Weiterhin ergab sich im Verlauf der Druckoxydation bei Anwendung von Paraffinsorten

[1]) Abh. Kohle 2, 169 (1917)
[2]) Abh Kohle 4, 29 (1919)
[3]) Abh. Kohle 4, 35, 48 u 180—209 (1919).

verschiedener Herkunft[1]) das Resultat, daß gewöhnliches Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlen- und Petroleumparaffin sich bei gleichen Versuchsbedingungen fast übereinstimmend verhielten, und daß auch die schließlich nach der Aufarbeitung erhaltenen Endergebnisse im großen und ganzen die gleichen waren. Ganz anders dagegen verhielt sich der Ozokerit, nach der Literatur[2]) ein Paraffin-Kohlenwasserstoff, und ein Braunkohlenurteerparaffin, welches gelegentlich der Herstellung von Urteer aus rheinischen Braunkohlenbriketts in der Drehtrommel gewonnen worden war (Fraktion bei der Destillation des Urteeres mit überhitztem Wasserdampf uber 240° übergehend). Denn diese beiden Stoffe wurden, wenn man die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Paraffindruckoxydation zugrunde legte, nur schwierig angegriffen, was sich z. B. auch in dem geringen Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase zeigte. Dieser betrug nämlich beim Hartparaffin durchschnittlich 8—9 %, beim genannten Urteerparaffin nur 2 %. Selbst bei einer Oxydationsdauer bis zu etwa 8 Stunden stieg der Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase nicht höher. Auch wenn man berucksichtigt, daß die genannte hochsiedende Urteerparaffinfraktion etwa 30 % Montanwachs enthielt[3]) und letzteres bei 170° schwierig angegriffen wird, so hätte man doch erwarten sollen, da es ja nur zum kleineren Teile aus Montanwachs besteht, daß es sich wenigstens annahernd wie das gewöhnliche Hartparaffin verhalten würde.

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, einige vergleichende, quantitativ durchgeführte Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf verschiedene Paraffin- und Montanwachsarten unter gleichen Versuchsbedingungen auszuführen und in den Reaktionsprodukten zum Vergleich die Menge der neutralen Produkte und die Menge der entstandenen, in Wasser unlöslichen Säuren zu bestimmen.

A. Arbeitsverfahren.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß in einem weiten Reagenzglase je 10 g des Ausgangsmaterials in 60 ccm Azetylentetrachlorid[4]) bei 50—60° gelöst wurden und man hierauf 24 Std. lang bei dieser Temperatur Ozon durchleitete. Dabei fand bei

---

[1]) Abh. Kohle 4, 83 (1919).
[2]) Engler-Höfer, Das Erdol I, S 10 u. 666 (1913).
[3]) Abh. Kohle 4, 368 (1919).
[4]) Nach dem Vorschlage von Franz Fischer, Abh Kohle 4, 180 (1919).

50—60° nur eine recht geringe Verdampfung des Lösungsmittel statt. So wurden z. B. bei 24stündigem Ozonisieren von an gewandten 60 ccm Lösungsmittel nur 10 ccm mit weggeführt Nach Beendigung des Versuches wurde das Azetylentetrachlorid mit Wasserdampf übergetrieben und auf diese Weise rasch und leicht völlig entfernt.

Die Bestimmung der neutralen Produkte und der sauren Anteile geschah in folgender Weise. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein aliquoter Teil des Reaktionsproduktes (3 bis 4 g genau abgewogen) etwa 15—20 Minuten lang mit Natronlauge gekocht, dann, wenn möglich, ein Teil der neutralen Produkte direkt abgeschieden, dieser nochmals mit verdünnter Lauge ausgekocht und hierauf nach Absattigung der alkalischen Lösung mit Kohlensäure die sodaalkalische Lösung zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde dann zur Entfernung und Bestimmung der hierbei in Lösung gehenden neutralen Stoffe auf der Maschine mit Benzol geschüttelt — bei einigen Versuchen wurde auch mit Benzol ausgekocht —, und in dem hierauf bei 105° getrockneten Rückstand durch Ansäuern die Menge der wasserunlöslichen Säuren bestimmt.

An Hand der übersichtlichen Zusammenstellung in der Tafel 1 seien die Ergebnisse im folgenden kurz besprochen.

B. Paraffinversuche.

I. Braunkohlenhartparaffin (Schmp. 52—53°, Riebecksche Montanwerke). Das Paraffin (10 g) löste sich zwar bei den angegebenen Mengenverhältnissen schon bei Zimmertemperatur völlig in dem Azetylentetrachlorid (60 ccm), doch wurde auch hier bei einer Temperatur von 50—60° gearbeitet, um die Ozonisation unter genau den gleichen Bedingungen wie bei den weiteren Versuchen vorzunehmen. Während des 24stündigen Ozonisierens blieb die Lösung völlig farblos. Die Menge des gesamten zurückgewonnenen Reaktionsproduktes, das rein weiße Farbe besaß, war die gleiche wie angewandt. Doch war das Paraffin nicht etwa völlig unverändert geblieben, sondern wie aus dem Vergleich der Elementaranalysen von Ausgangsmaterial [C : 85,5 %, H : 14,6 %] und Reaktionsprodukt [C: 81,1 %, H: 13,6 %] sich ergibt, sind rund 5 % Sauerstoff aufgenommen worden. Es fehlen also etwa 5 % des ursprünglich angewandten Paraffins. Dieses Minus ist teilweise auf Arbeitsverluste, die u. a. durch Entnahme geringer

Proben während des Versuchs entstanden sind, zurückzuführen; inwieweit ferner bei der Reaktion Abspaltung von Gasen, wie z. B. CO_2 oder auch Bildung von Wasser oder wasserlöslichen Produkten (Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyde usw.), bewirkt worden ist, entzieht sich unserer Kenntnis.

Tafel 1.

Ausgangsmaterial	Gesamtausbeute an wägbaren Produkten	Ausbeute an Neutralprodukten	Ausbeute an wasserunlöslichen Säuren	Eigenschaften der Neutralprodukte	Eigenschaften der wasserunlöslichen Säuren	
Braunkohlenhartparaffin [C. 85,5; H. 14,6]	10,1 g [C: 81,1, H· 13,6]	80 %	10 %	gelbstichig C. 82,8, H 14,0 Ep 49 °	gelblichgrau	Paraffin
Braunkohlenteerrohparaffin Ep. 69 °	8,9 g (Ep. 66 °)	19 %	68 %	gelblichweiß Ep. 57/58 °	hellbraun	Paraffin
Ozokerit	9,8 g	41 %	52 %	hellbraun C· 80,8, H· 13,0 Ep. 55 °	dunkelbraun	Paraffin
rohes Montanwachs [C. 79,0; H. 12]	9,8 g	36 %	47 %	gelbbraun	braun	Montanwachs
vorerhitztes Montan-Wachs [C· 84,8; H 12,2]	10,8 g	100 %	4,8 %	tiefschwarzbraun	schwarzbraun	Montanwachs

Im allgemeinen schwankte bei den im weiteren ausgeführten Versuchen die Differenz zwischen der Menge des angewandten Ausgangsmaterials und der Gesamtmenge des zurückgewonnenen Produktes zwischen 10 und 2 %.

Bei der Aufarbeitung des Paraffinozonisationsproduktes wurden erhalten 80 % Neutralprodukte (vergl. Tafel 1). Von diesen konnten 36 % direkt abgeschieden werden; beim ersten Ausschütteln des trockenen Salzrückstandes mit Benzol wurden 40 %, beim weiteren Ausschütteln noch weitere 4 % Neutralprodukte erhalten. Auf jeden Fall sieht man, daß die alkalische Lösung noch recht viel solcher Neutralstoffe emulgiert enthielt. Die Menge der wasserunlöslichen Sauren war, obwohl man doch bei hoher Temperatur gearbeitet hatte, nur recht gering und betrug 10 %. Die früheren

Ergebnisse, nach denen Paraffin bei der Ozonisation kaum oder nur schwierig in wasserunlösliche Fettsäuren übergeführt werden kann, wurden hierdurch völlig bestätigt. Die Neutralstoffe [82,8 % C; 14,0 % H] waren kein reines Paraffin, sondern waren sauerstoffhaltig (3 % Sauerstoff); sie dürften also noch Superoxyde oder ähnliche Produkte (Alkohole usw.) enthalten, wie wir sie auch bei der Druckoxydation des Paraffins aus den abgeschiedenen Neutralstoffen isolieren konnten[1]). Darauf deutete auch der Umstand hin, daß die bei dem Ozonisationsversuch erhaltenen Neutralprodukte an der Oberfläche in gleicher Weise, wie bei der Druckoxydation des Paraffins festgestellt, nach einiger Zeit ölige Tröpfchen ausschieden. Die wasserunlöslichen Säuren waren gelblichgrau, sie lösten sich in heißer Sodalösung klar auf. Die heiße wässrige Lösung der Salze erstarrte in der Kälte gallertartig. In Petroläther (bis 65 ° siedend) waren sie fast völlig löslich. Soweit nach diesen Befunden eine Beurteilung möglich ist, dürfte man es in der Hauptsache mit Fettsäuren mittleren Molekulargewichts zu tun haben.

II Braunkohlenurteerrohparaffin[2]). Das vor allem infolge seines Montanwachsgehaltes schwarzbraun gefärbte Urteerrohparaffin löste sich bei 50—60 ° in Azetylentetrachlorid völlig auf. Im Verlaufe der Ozonisation fand eine starke Bleichung statt. Schon nach 3 Stunden war eine deutliche Aufhellung zu beobachten. Nach 9 Stunden war die Farbe der Lösung gelb. Es hatte den Anschein, als ob gleichzeitig hiermit der beim Abkühlen anfänglich entstehende sehr dicke Brei mit der Zeit dünnflüssiger wurde. Das nach Verjagen des Azetylentetrachlorids in einer Menge von rund 90 % gewonnene Reaktionsprodukt, das einen um etwa 3 ° niedrigeren Erstarrungspunkt als das Ausgangsmaterial (66 ° gegen 69 °) besaß, bildete einen gelbbraunen Kuchen. Es war also, wie es ja schon die Färbung der Lösung vermuten ließ, gegenüber dem Ausgangsmaterial ganz bedeutend gebleicht worden. Die Menge der neutralen Produkte betrug 19 %, die der wasserunlöslichen Sauren 68 %. Durch Ausathern der sauren wässrigen Lösung wurden etwa 3 % erhalten. Die neutralen Stoffe besaßen eine geblichweiße Farbe (Ep. 57—58 °). Die ausgefällten Säuren

[1]) Abh. Kohle 4, 110 f (1919)

[2]) Verwendet wurde das gleiche Produkt, wie es für die Druckoxydation benutzt war; es war gewonnen worden bei der Urdestillation rheinischer Braunkohlen, und zwar war es die bei der Destillation des Urteers mit Wasserdampf über 240 ° übergehende Fraktion.

waren hellbraun, in heißer Sodalösung fast klar löslich, die Lösung erstarrte nach dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse. In Petroläther waren sie nur teilweise löslich. Man muß hierbei berücksichtigen, daß, wenn auch die Fettsäuren von niederem und mittlerem Molekulargewicht sich durch ihre Petrolätherlöslichkeit im Gegensatz zu den Oxyfettsäuren auszeichnen, die hochmolekularen Fettsäuren, wie z. B. die Montansäure, darin bedeutend schwieriger löslich sind. So haben z. B. Jantsch und ich festgestellt[1]), daß reine Montansäure in der 10fachen Menge Petroläther (1 g in 10 ccm) nur zu rund 5 % löslich ist, so daß also dieses Kennzeichen für die Fettsäuren mittleren Molekurlargewichts z. B. den Oxysäuren gegenüber nicht mehr auf die hochmolekularen Fettsäuren zutrifft und bei einem Gemisch von Fettsäuren eine teilweise Petrolätherunlöslichkeit nicht unbedingt auf die Anwesenheit von Oxyfettsäuren hinweist. Die Säurezahl der abgeschiedenen Säuren war 134, die unter Annahme einbasischer Fettsäuren etwa einem mittleren Molekulargewicht ähnlich dem der Montansäure (424) entsprechen würde. Die zähflüssigen, harzartigen Produkte, welche bei der Ozonisation von rohem Montanwachs[2]) beobachtet wurden, traten hier nicht auf. Dies ist erklärlich, da durch die ganze Aufarbeitungsweise des Urteerrohparaffins (Behandlung mit Azeton) die harzartigen Produkte von dem Azeton herausgelöst sind und, wie schon früher durch Franz Fischer und Hans Tropsch[3]) festgestellt ist, die harzartigen Stoffe im Ozonisationsendprodukt in der Hauptsache auf die Anwesenheit von harzartigen Anteilen im Ausgangsmaterial zurückzuführen sind.

III. Ozokerit. Betrachtet man nun noch die Ergebnisse der Ozonisation der dritten Paraffinart, des Ozokerits, eines in seinem ursprünglichen Zustand gewonnenen, durch keinen Destillationsprozeß veränderten Paraffinkohlenwasserstoffs, so erkennt man beim Vergleich der Zahlen für die Menge der wasserunlöslichen Säuren (s. Tafel) sofort, daß der Ozokerit gegenüber dem Paraffin in viel höherem Maße wasserunlösliche Säuren unter sonst gleichen Versuchsbedingungen liefert. Die anfängliche Lösung ist tiefschwarzbraun gefärbt. Sie hellte sich zwar im Laufe der 24stündigen Oxydation etwas auf, war aber im Reagenzglase noch nicht

[1]) Abh. Kohle 4, 365 (1919).
[2]) Abh. Kohle 2, 169 (1917)
[3]) Abh Kohle 2, 170 (1917)

einmal durchscheinend, während dies, um einen Vergleich anzuführen, beim rohen Montanwachs schon nach 3stündiger Ozonisationsdauer der Fall war. Es wurden also die dunkelgefärbten Stoffe des Ozokerits nur sehr schwierig angegriffen. Ein während des Versuchs am Boden sich abscheidender grauer Niederschlag bestand im wesentlichen aus Asche. Die Menge der zurückerhaltenen wägbaren Produkte betrug 93 %, von denen 9 % mineralische Bestandteile waren. Beim außerlichen Vergleich unterschied sich das Reaktionsprodukt in der Farbe kaum vom Ausgangsmaterial. Beim Erwärmen auf 105 ° zeigte sich, daß etwa 6 % bei 105 ° nicht einschmelzender Substanz vorhanden waren, von der das übrige, bei dieser Temperatur dünnflüssige Produkt leicht abgegossen werden konnte.

Auf die aschefreie Substanz umgerechnet wurden 41 % Neutralprodukte und 52 % Säuren erhalten. Die isolierten Neutralprodukte (Erstarrungspunkt 55 °) waren braun und enthielten noch rund 5 % Sauerstoff. Die in Wasser unlöslichen Säuren waren dunkelbraun und in heißer Sodalösung nicht ganz klar löslich (Säurezahl 66). Da die Säuren sich in heißer Sodalösung nicht ganz klar auflösten, so führten wir sie nochmals in die Natriumsalze über, und kochten diese nach dem Trocknen bei 105 ° mit Benzol aus. Doch konnten auch auf diese Weise keine Neutralstoffe mehr abgesondert werden.

IV. Zusammenfassung. Beim Vergleiche der Ergebnisse der Ozonisation der drei Paraffinarten hat sich zunächst als wichtigste Erscheinung ergeben, daß sowohl das Urteerrohparaffin als auch der Ozokerit unter den genannten Versuchsbedingungen zu über 50 % in wasserunlösliche Säuren übergeführt werden können, wahrend das Braunkohlenhartparaffin nur 10 % wasserunlösliche Säuren liefert. Wir finden also durch den Ozonisationsversuch bestatigt, daß, soweit bisher experimentelle Ergebnisse vorliegen, diejenigen Paraffine, die bei der Druckoxydation schwierig oder gar nicht angegriffen wurden, bei der Ozonisation verhältnismäßig leicht oxydiert werden und umgekehrt. Es wird später auf diese Ergebnisse noch etwas näher eingegangen werden.

C. Montanwachsversuche.

I. Rohes Montanwachs. Das Verhalten des rohen Montanwachses beim Ozonisieren wurde schon früher von Franz Fischer

und Hanz Tropsch[1]) untersucht. Trotzalledem wurde im Rahmen dieser Versuchsreihe die Ozonisation des Montanwachses noch einmal wiederholt; einmal, um unter gleichen Versuchsbedingungen wie beim Paraffin (Azetylentetrachlorid, 50—60 °) zu arbeiten, und ferner um das erhaltene Endprodukt, zum Vergleiche in genau derselben Weise, wie anfangs beschrieben, auf Neutralprodukte und wasserunlösliche Säuren aufzuarbeiten. Bei der Ozonisation[2]) des rohen Montanwachses, die, wie schon früher festgestellt, unter starker Bleichung verläuft, wurden insgesamt 98 % wägbare Produkte zurückerhalten, von denen etwa 3 % harzartige, bei 105 ° nur ganz zähflussig erweichende, benzinunlösliche Produkte waren, die jedoch Säurecharakter besaßen und in heißer Sodalösung völlig löslich waren. Das Reaktionsprodukt lieferte 36 % Neutralstoffe, die in diesem Falle durch Auskochen mit Benzol ermittelt wurden, und 47 % wasserunlösliche Säuren. Die Neutralstoffe von gelbbrauner Farbe schmolzen unter 100 °, die braunen Fettsäuren lösten sich in heißer Sodalösung klar auf und besaßen einen Erstarrungspunkt von etwa 75 °.

II. Vorerhitztes Montanwachs. Die beim rohen Montanwachs erhaltenen Ergebnisse, die ja an und fur sich nichts Neues bieten, gewinnen aber besonderes Interesse, wenn man sie in Vergleich stellt zu den Ergebnissen, welche unter sonst gleichen Versuchs- und Aufarbeitungsbedingungen das vorerhitzte Montanwachs liefert. Bezüglich Einzelheiten über dieses Produkt sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen[3]). Erwähnt sei hier nochmals, daß es praktisch keine Säuren oder esterartigen Produkte mehr enthält und bis auf 3 % in Petroläther löslich ist. Wie ja überhaupt in vielen der bekannten Lösungsmittel schon in der Kälte sehr leicht löslich, löst es sich auch in Azetylentetrachlorid schon bei Zimmertemperatur weitgehend[4]). Während der 24stundigen

[1]) Abh. Kohle 2, 169 (1917).

[2]) Beim Ozonisieren von feingesiebtem Montanwachs, das in Azetylentetrachlorid bei Zimmertemperatur suspendiert war, war der Verlauf im großen und ganzen der gleiche. Beim direkten Absaugen des Niederschlages betrug die Ausbeute 8,8 g, beim Auswaschen mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther, wobei noch dunkelgefärbte Produkte herausgelöst wurden, erhielt man ein gelbliches Pulver in einer Ausbeute von 6 g.

[3]) Abh. Kohle 4, 202 (1919).

[4]) An dieser Stelle seien noch einige Angaben gemacht über einige vergleichende Löslichkeitsversuche, die mit vorerhitztem Montanwachs und Ozokerit ausgeführt wurden, um festzustellen, ob bei beiden Produkten, die, rein äußerlich betrachtet, sich recht

Ozonisation des sehr stark dunkel gefärbten Ausgangsmaterials bei 50—60 ° trat natürlich auch hier Aufhellung ein, aber die Endlösung war ähnlich wie beim Ozokerit noch nicht einmal durchscheinend. Beim Abblasen des Azetylentetrachlorids mittels Wasserdampfes entstand hier zunächst eine eigentümliche, zähe Emulsion, wie wir sie bei den anderen Produkten kaum beobachtet hatten, doch bildete nach einiger Zeit die ganze Masse eine zusammenhängende Schicht. Bei der Aufarbeitung war es schwierig, das Produkt wasserfrei zu erhalten, da beim wiederholten Umschmelzen an der unteren Fläche sich immer eine schwammartige, wasserhaltige Masse abschied. Das schließlich erhaltene wasserfreie Reaktionsprodukt konnte, wie es beim rohen Montanwachs der Fall war, ebenfalls getrennt werden in ein bei 105 ° dünnflüssig einschmelzendes Hauptprodukt und in einen bei dieser Temperatur nur zäh erweichenden harzartigen Stoff, der hier in der gleichen Menge etwa 6 %), wie beim Montanwachs angegeben, vorhanden war.

Sauerstoff ist aufgenommen worden, denn das in einer Ausbeute von etwas über 100 % erhaltene Ozonisationsprodukt enthalt 11 % Sauerstoff gegenüber 3 % des Ausgangsmaterials. Doch ist die Menge der durch Kochen mit Natronlauge gewonnenen wasser-

ähnlich sind, etwa gleiche Löslichkeitsverhältnisse vorliegen. Die Ergebnisse sind in der Tafel übersichtlich zusammengestellt.

Es lösen.

Lösungsmittel		Erhitztes Montanwachs (Schmp. 58 °)	Ozokerit (Ep. 70 °)
Benzin (bis 100 ° siedend)		alles (Petroläther [bis 65 ° siedend] löst kalt alles bis auf 3 %)	65 %
aufeinanderfolgend	Azeton bei 0 °	19,4 % (schmierölartig)	22 % (halbweich)
	Azeton heiß (5 g mit 25 ccm 12 mal ausgekocht	51 %, Schmp etwa 62—65 ° (12. Auskochung 0,8 %)	28 %, Schmp. 60—62 ° (12 Auskochung 3 %)
Es sind somit in heißem Azeton insgesamt unlöslich		30 %, Schmp 74 °	55 %, Schmp. 75 °

Es sind also insgesamt beim wiederholten Auskochen mit Azeton beim erhitzten Montanwachs 70 %, beim Ozokerit 45 % in Lösung gegangen. Während jedoch beim erhitzten Montanwachs die 12. Auskochung nur noch wenig Extrakt liefert, ist dessen Menge beim Ozokerit beim 12maligen Auskochen immerhin noch 3 %, so daß sich beim weiteren Auskochen die Menge noch erhöht hätte.

unlöslichen Produkte nur äußerst gering. Sie beträgt etwa 4 %. Die Säuren von schwarzbrauner Farbe sind in heißer Sodalösung nicht völlig löslich, ebenso in Petrolather fast unlöslich und selbst beim Erhitzen über 200° noch nicht geschmolzen, so daß es sich hier allem Anschein nach mehr um huminsäureartige Produkte zu handeln scheint. Die Ausbeute an Neutralprodukten beträgt 100 %, so daß sich demnach das vorerhitzte Montanwachs ganz anders verhält, als das rohe Montanwachs und daß es ferner noch bedeutend schwieriger angegriffen wird als das Paraffin.

Schlußbetrachtung.

Die beschriebenen Versuche, die frühere Feststellungen erweitern und nach der quantitativen Seite hin ergänzen sollten, haben gezeigt, daß gegenuber Ozon das Braunkohlenurteerparaffin, wenigstens die hochsiedende Fraktion desselben, und der Ozokerit sich anders verhalten als das Hartparaffin aus Braunkohlen, insofern als sie beim Ozonisieren viel leichter angegriffen werden als letzteres; daß weiterhin das rohe Montanwachs verhältnismäßig leicht in Säuren übergeführt wird, das vorerhitzte Montanwachs dagegen kaum Säuren liefert.

Wenn man nach einer Erklärung für das unterschiedliche Verhalten zunächst einmal der genannten Paraffinarten gegenüber dem Ozon sucht, so kann der Grund hierfür kaum ein anderer sein, als eine verschiedenartige Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien, und da diese nach der Literatur als gesättigte Kohlenwasserstoffe anzusehen sind, kann der Unterschied nur in der Struktur liegen.

Paraffinkohlenwasserstoffe mit normalen Kohlenstoffketten werden anscheinend vom Ozon sehr schwer angegriffen, denn wir haben gesehen, daß das Braunkohlenhartparaffin, das nach Krafft nur normale Kohlenwasserstoffe[1]) enthält, nur wenig Säuren liefert, während die Hauptmenge als neutrale Produkte zurückgewonnen wird. Die Schwerangreifbarkeit des Paraffins ist ja auch schon von früheren Beobachtungen her bekannt.

Über das Verhalten von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette gegenüber Ozon liegen in der Literatur keine besonderen Angaben vor. Wir wissen jedoch aus den Untersuchungen von Franz Fischer und H. Tropsch[2]), daß die Montansäure ($C_{28}H_{56}O_2$), nach Meyer und Brod[3]) eine Fett-

[1]) B. 21, 2264 (1888).
[2]) Abh. Kohle 2, 169 (1917).
[3]) M. 34, 1158 (1913).

säure mit verzweigter Kohlenstoffkette, leicht von Ozon angegriffen und zu niederen Fettsäuren abgebaut wird, während nach der Literatur[1]) gesättigte Fettsäuren, und darunter dürften wohl besonders die leicht zugänglichen Säuren wie Palmitin- und Stearinsäure, die also normale Kohlenstoffketten enthalten, zu verstehen sein, von Ozon nicht oder wenigstens nur schwierig angegriffen werden. Es liegt nun recht nahe, daß sich die normalen und Isoparaffinkohlenwasserstoffe dem Ozon gegenüber ähnlich verhalten werden wie ihre Carboxylverbindungen mit gerader und verzweigter Kohlenstoffkette.

Auf Grund dieser Ausführungen kann man als wahrscheinlich annehmen, daß überall da, wo normale Kohlenstoffketten erwiesenermaßen vorliegen oder angenommen werden, ein Angriff des Ozons schwierig erfolgt, bedeutend leichter dagegen, wenn es sich um verzweigte Kohlenstoffketten handelt. Betrachten wir jetzt die angewandten Paraffinarten von diesem Gesichtspunkte aus, so sehen wir zunächst, daß das Hartparaffin als normaler Paraffinkohlenwasserstoff vom Ozon nur schwierig angegriffen wird.

Die andere Paraffinart, der Ozokerit, setzt sich nun nach Zaloziecki[2]) zusammen aus kristallisiertem Paraffin, das zur Reihe der normalen Paraffine gehören soll, und aus amorphen Paraffinen. Dieses amorphe Paraffin, das sogenannte Protoparaffin, soll aus Isoparaffinen bestehen etwa von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH(CH_2)_n CH <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Wenn daher der Ozokerit 50 % wasserunlösliche Säuren gibt gegenuber dem Paraffin, das unter gleichen Bedingungen beim Ozonisieren nur 10 % liefert, so wäre dies nach den gemachten Ausführungen eben auf die Anwesenheit von Isoparaffinen zurückzuführen.

Was weiterhin die leichte Angreifbarkeit des Urteerparaffins durch Ozon anbetrifft, so ist diese teilweise durch das Vorhandensein des Montanwachses zu erklären, kann dann aber auch vielleicht zurückgeführt werden auf die Anwesenheit von Isoparaffinen. Denn das Paraffin entsteht aus dem Montanwachs; letzteres enthalt zweifellos in der Montansäure eine verzweigte Kohlenstoffkette, und es ist immerhin denkbar, daß unter den Bedingungen einer schonenden Destillation hieraus teilweise wenigstens Paraffine mit verzweigter Kette entstehen, die bei gewöhnlicher Destillation in normale Paraffine übergehen. Denn man nimmt an, daß Isoparaffine

[1]) Fonrobert, Das Ozon, S. 181, 244 (1916).
[2]) Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, S. 18 u. f (1913).

von oben angegebener Struktur beim Erhitzen unter Bildung von Äthylen in normale Paraffine mit weniger Kohlenstoffatomen übergehen[1]).

Daß das Montanwachs durch Ozon leicht angegriffen wird, kann man, teilweise wenigstens, ebenfalls auf die verzweigte Kette in der freien und veresterten Montansäure zurückführen. Für das vorerhitzte Montanwachs müßte man dann allerdings annehmen, daß nach dem langdauernden Erhitzen keine verzweigten Ketten mehr vorhanden sind.

Wenn auch die entwickelten Anschauungen nur teilweise durch experimentelle Feststellungen gestützt sind, so ermöglichen sie doch immerhin eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der einzelnen Produkte beim Ozonisieren. Worauf allerdings das gerade umgekehrte Verhalten der genannten Stoffe bei der Druckoxydation mit Luftsauerstoff zurückzuführen ist, ist durch die gemachten Feststellungen noch nicht aufgeklärt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch vergleichende Versuche festgestellt, welche Einwirkung Ozon einmal auf verschiedene Paraffinarten, nämlich reines Hartparaffin aus Braunkohlenschwelteer, eine hochsiedende Fraktion eines Urteerparaffins und die natürlich vorkommende Paraffinart, den Ozokerit, ausübt, andererseits, wie sich rohes Montanwachs und vorerhitztes Montanwachs bei der Ozonisierung verhalten.

Es wurde festgestellt, daß das Hartparaffin und das vorerhitzte Montanwachs auch bei Temperaturen von 50 bis 60° schwierig oder kaum zu wasserunlöslichen Säuren oxydiert werden, während im Gegensatz hierzu das Urteerparaffin und das Montanwachs sowie der Ozokerit reichliche Mengen von wasserunlöslichen Säuren bilden.

Dieses verschiedene Verhalten ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit gerader oder verzweigter aliphatischer Kohlenstoffketten zurückzuführen und zwar in der Weise, daß da, wo verzweigte Kohlenstoffketten vorhanden sind, das Ozon verhältnismäßig leicht angreift, während dies bei geraden Kohlenstoffketten nicht der Fall ist.

Mülheim-Ruhr, April 1920.

[1]) Zaloziecki, l. c.

15. Über die Oxydation von Paraffin mit Luft bei Atmosphärendruck.

Von

Wilhelm Schneider.

Bei der Beschreibung seiner Versuche über die Oxydation von Paraffin mit Luft bei Atmosphärendruck teilt Grün[1]) mit, daß er bei 12stündiger Oxydation 86 % Fettsäuren erhielt. Die Ausbeute an Fettsäuren nach 6stündiger Oxydation war 68 %. Er arbeitete dabei in einem Reaktionsgefäß, das aus einem 60 cm langen und ungefähr 5 cm weiten, unten konischen Glasrohre bestand. Nach meinen früheren Beobachtungen[2]) verläuft die Oxydation von Paraffin zu Fettsäuren in Glasgefäßen verhältnismaßig sehr langsam, und die hohen Werte, die Grun selbst bei 160° erhalten hat, sind nach meinen fruheren Erfahrungen überraschend. Ich habe daher zur Ergänzung der früheren Versuche nochmals zwei Versuche ausgeführt und in gleicher Weise wie Grun in einem Glasrohr gearbeitet, das 6,5 cm inneren Durchmesser besaß und 70 cm lang war. Das Glasrohr befand sich in einem Ölbad, die Temperatur wurde im Paraffin durch ein eingehangtes Thermometer genau verfolgt, das Lufteinleitungsrohr reichte bis zum Boden. Während des Versuches wurden 100 Liter Luft in der Stunde durchgeleitet. Im ganzen führte ich zwei Versuche aus, den ersten bei 160°, also bei der Temperatur, bei der Grün gearbeitet hatte. Da jedoch die hierbei erhaltenen Ausbeuten an Fettsäuren nur sehr gering waren, wurde noch ein zweiter Versuch bei 170° unter sonst gleichen Bedingungen durchgefuhrt.

Die Bestimmung der wasserunlöslichen Fettsäuren erfolgte in der Weise, wie wir diese Bestimmungen immer ausfuhrten.

---

[1]) B 53, 987 (1920).

[2]) Abh Kohle 4, 184 (1920).

Es wurden etwa 2 g des Reaktionsproduktes mit 10 ccm 5 n. Natronlauge etwa 5—10 Minuten lang gekocht, dann nach Versetzen mit so viel Wasser, daß eine ungefähr 2,5 n. Natronlauge entstand, nochmals etwa 10 Minuten gekocht und auf dem Wasserbade absitzen gelassen, wobei schon beobachtet werden konnte, daß beim Abkühlen sich aus der alkalischen Lösung keine gallertartig ausfallenden fettsauren Salze abschieden. Der Neutralrückstand wurde dann nochmals mit Wasser ausgekocht und das Waschwasser zur Hauptlösung zugegeben.

Nach Abtrennen des abgeschiedenen Paraffinkuchens wurde durch Einleiten von Kohlensäure die Lösung sodaalkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand zur Entfernung von neutralen Anteilen zweimal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt, wobei beim ersten Ausschütteln 1 g Substanz vom Benzol gelöst worden war, beim zweiten Ausschütteln nur noch 0,08 g.

Der so von neutralen Stoffen befreite Salzrückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure zerlegt und die Menge der wasserunlöslichen Fettsäuren bestimmt. Die saure Lösung wurde dann noch ausgeäthert zur Bestimmung wenigstens eines Teiles der wasserlöslichen Produkte.

1. Versuch bei 160°.

Angewandt 100 g Paraffin, Gesamtdauer 12 Stunden, Luftdurchgang 100 l/St.

Es betragen	nach 6 Stunden	nach 12 Stunden
Neutralprodukte	89 %	82 %
Wasserunlösliche Fettsäuren .	1 %	10 %
Ausgeätherte Säuren . .	nicht bestimmt	1 %
Gesamtausbeute an wägbarer Substanz	rd. 90 %	93 %

Die Menge an wasserunlöslichen Fettsäuren beträgt also selbst nach 12stündiger Oxydation nur 10 %. Die Hauptmenge der Reaktionsmasse bilden die Neutralprodukte.

2. Versuch bei 170°.

Die schlechten Ausbeuten in bezug auf wasserunlösliche Säuren, die mit den erwähnten früheren Versuchsergebnissen übereinstimmten, veranlaßten uns, noch einen Versuch bei 170° auszuführen. Die Aufarbeitung einer Probe nach 6stündiger Dauer wurde unterlassen

und die Menge der Reaktionsprodukte erst nach 12stündiger Dauer bestimmt. Die Gesamtausbeute an wägbaren Produkten betrug 92 %.

Es wurden erhalten:

Neutralprodukte	79 %[1])
Wasserunlösliche Fettsäuren .	14 %
Ausgeätherte Produkte . . .	1 %.

Also selbst bei der um 10° höheren Temperatur konnten nicht derartig hohe Ausbeuten an wasserunlöslichen Fettsäuren, wie sie Grün bei 160° gefunden hat, festgestellt werden.

Diese Versuche bestätigen also die früher von uns gemachten Beobachtungen. Worauf die Verschiedenheit in den Ergebnissen zurückzuführen ist, läßt sich vorläufig nicht erkennen. Vielleicht hat Grün mit einem viel stärkeren Luftstrom gearbeitet, dann liegt aber immer die Gefahr vor, daß reichliche Verluste entstehen. Angaben über die Menge der je Stunde durchgeleiteten Luft macht Grün nicht.

Mülheim-Ruhr, Juli 1920.

[1]) Enthalten wahrscheinlich noch etwas Benzol.

16. Notiz über die Oxydation des Torfes mit Luft bei 100°.

Von

Franz Fischer und **Albert Schellenberg.**

Die Ergebnisse der im hiesigen Institut ausgeführten Versuche[1]), bei denen Torf unter Anwendung von hohem Druck durch Luft oxydiert wurde, ließen vermuten, daß er als ein verhältnismäßig junges Umwandlungsprodukt der Pflanzenmaterie[2]) schon durch wesentlich gelindere Versuchsbedingungen in jene Oxydationsprodukte überzuführen sei.

Zur Beantwortung dieser Frage leiteten wir durch einen mit Wasser dünn angerührten, im schwachen Sieden gehaltenen Torfbrei einen ständigen Strom Preßluft. Die den Reaktionskolben verlassende Luft wurde auf ihren Gehalt an Kohlensäure und der Kolbeninhalt qualitativ (Bleisalze) und quantitativ (Titration) auf etwa entstandene nicht gasförmige Säuren untersucht. Die Einwirkung des Luftsauerstoffs war äußerst gering und selbst bei Anwendung eines Katalysators ($CuSO_4$) und 154stündiger Versuchsdauer waren nur etwa 0,5 g Kohlenstoff, d. h. 4 % des Torfkohlenstoffs, zu CO_2 oxydiert worden. Die erwarteten Säuren waren in der vom fast unveränderten Torf abfiltrierten Lösung kaum nachzuweisen, wenngleich deren Acidität etwas zugenommen hatte. Die Temperatur von 100° ist also noch zu niedrig, um wesentliche Oxydationen der Torfsubstanz zu Säuren oder auch nur zu CO_2 hervorzurufen.

Versuche.

1. Ohne Katalysator.

Etwa 200 g Torf Velen Nr. 2 mit rund 88 % Wassergehalt wurden in etwa 600 ccm Leitungswasser möglichst fein verteilt; der

[1]) Dieses Buch S. 135.

[2]) Bekanntlich fallen nach den Versuchen von Wiegemann (Hoering, l c S 20 und Wiegemann Über die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes, Braunschweig 1837, Preisschrift) und Potonié (Die rezenten Kaustobiolithe, Bd. II S 7 u f, Berlin 1911) die Torfbildner im Laufe der Zeit in Gegenwart von Wasser und unter dem Einfluß von Bodenbakterien dem Oxydationsprozeß der Verwesung anheim und liefern hierbei Humusstoffe, aus denen späterhin auf dem Wege der Vertorfung, eines Reduktionsvorgangs (Hoering, l. c S. 12), als Endprodukt der Torf entsteht.

dünnflüssige Torfbrei wurde bei aufgesetztem Rückflußkühler über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt und durch das Reaktionsgemisch ein lebhafter Luftstrom hindurchgeschickt, der vorher durch 30prozentige Natronlauge von CO_2 befreit war.

Die den Kolben durchstreichende Luft wurde durch ein Ableitungsrohr, das vom oberen Ende des Kühlers ausging, in ein Kölbchen mit $^1/_{10}$ n. Barytwasser eingeleitet und letzteres durch eine nachgeschaltete Waschflasche mit 30prozentiger Natronlauge vor Luftzutritt geschützt. Der Fortgang der Oxydation wurde qualitativ in der Anreicherung von Bariumkarbonat in dem Barytwasser, quantitativ durch die Vermehrung der Acidität (Titration mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge) des Reaktionsgemisches beobachtet.

Die Titration wurde in der Weise vorgenommen, daß etwa 100 ccm des Torfbreies abfiltriert und in 50 ccm des Filtrats durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge (nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von Lackmus) die Acidität gemessen wurde. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde vor der weiteren Oxydation in den Kolben gespült und das ursprüngliche Gesamtgewicht des Kolbens durch Zugabe von Wasser ...

Kurze Auszüge aus den Ergebnissen der Versu[illegible] den Verlauf der Einwirkung des Luftsauerstoffs bei 10[illegible] schaulichen.

Es verbrauchten je 50 ccm des Filtrats der Reaktionsmasse:

Nach Zeit in Stunden	ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	Eigenschaften des Filtrats	
0	0,40	farblos	
5	0,64	klar gelb, ohne sauren Geschmack	
14	1,04	hellgelb	saurer, adstringierender Geschmack
25	1,76	bräunlichgelb	
39	1,86	„	
57	2,72	„	

Nach 57stündiger Dauer wurde der Versuch abgebrochen, da die auf diese Weise nur in geringer Menge entstehenden Oxydationsprodukte wenig Aussicht boten, auf diesem Wege den Oxydationsprozeß und seinen Verlauf auch nur teilweise aufzuklären.

2. Mit Katalysator (Cu).

Um den Oxydationsprozeß zu beschleunigen, wurde ein neuer Versuch unter Zugabe von Kupfersulfat als Katalysator angesetzt.

Angewandt: 200 g Torf Velen 2, etwa 600 ccm Wasser, 15 g krist. Kupfersulfat.

Der Verlauf wurde, um eine Veränderung der Konzentration des Katalysators zu vermeiden, in der Weise quantitativ verfolgt, daß die gebildete, anfangs nur in 50 ccm n/10 Natronlauge, später in 100 ccm n/10 Barytwasser aufgefangene Menge CO_2 durch Titrieren gemessen wurde.

Zeit in Stunden	Vorgelegte ccm $\frac{n}{10}$ NaOH	Zur Titration hinzugefügte ccm 2 n. $BaCl_2$	Nicht verbr ccm $\frac{n}{10}$ Lauge	Entspr. g C
0	—	—	—	—
0—18	100	2,5	0	> 0,06
	$\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$			
18—28	100	—	9,64	0,054
56—66	100	—	4,00	0,058
102—112	100	—	11,28	0,053
144—154	100	—	21,02	0,047

Die vom Torfrückstand abfiltrierte klare grüne Reaktionslösung besaß sowohl Fehlingscher als auch ammoniakalischer Silber-Lösung gegenüber ziemlich starkes Reduktionsvermögen. Zur Bestimmung ar nicht flüchtigen Säuren wurde ein aliquoter Teil der Lösung af dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand unächst mit Äther, dann mit Alkohol ausgezogen. Wir erhielten, uf angewandten Trockentorf (105°) berechnet, etwa 1 % eines glänzend braunen, halbfesten Ätherextrakts und etwa 5 % eines dunklen, weichen Alkoholextrakts.

Beide Auszüge lieferten, in Wasser aufgenommen, nur ganz geringe Mengen unlöslicher Bleisalze.

Es geht aus dem Versuche hervor, daß Kohlensäure nur in äußerst geringer Menge entstanden ist, also von einer energischen Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Torf unter den angewandten Versuchsbedingungen wenigstens nicht die Rede sein kann.

Mülheim-Ruhr, Juli 1920.

17. Vergleichende Untersuchungen über Druckoxydation von Torfen, Humuskohlen und Sapropeliten.

Von

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider.**

Nach unseren gegenwartigen Kenntnissen[1]) über den Verlauf der Druckoxydation von Braunkohlen und anderen bisher untersuchten Brennstoffen erhält man bei nur kurzer Reaktionsdauer als Endprodukte folgende drei Hauptgruppen von Stoffen:

1. alkaliunlösliche Kohlesubstanz,
2. wasserunlösliche Säuren (Harz- und Huminsauren), die in einen alkohollöslichen und alkoholunlöslichen Anteil zerfallen,
3. wasserlösliche Produkte (in der Hauptsache Säuren).

Bei längerer Dauer der Druckoxydation ändert sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bezüglich dieser drei Gruppen in der Weise, daß zunächst fast die gesamte Kohlesubstanz in alkalilösliche Stoffe übergeführt wird, so daß also die Menge des unlöslichen Ruckstandes immer geringer wird und schließlich nur Asche zurückbleibt; dann verschwinden unter den genannten Endprodukten zuerst die alkoholunlöslichen Anteile der wasserunlöslichen Säuren, wahrend die alkohollöslichen Bestandteile noch in reichlicher Menge vorhanden sind. Ob man annehmen muß, daß die alkoholunlöslichen Säuren völlig in die alkohollöslichen Säuren übergeführt werden, mag dahingestellt sein; jedenfalls dürfte diese Vermutung zutreffender sein als die Annahme, daß etwa die alkoholunlöslichen Sauren durch Oxydation rascher abgebaut werden als die alkohollöslichen Säuren und aus diesem Grunde rascher verschwinden als letztere. Bei genügend lang fortgesetzter Oxydation wird auch deren Betrag immer geringer und schließlich praktisch gleich Null, so daß also dann die gesamte Kohlesubstanz

[1]) Abh. Kohle 4, 357 (1919)

in wasserlösliche Produkte und Gase übergeführt worden ist. Hand in Hand damit geht gleichzeitig auch ein Abbau der wasserlöslichen Stoffe, so daß also nach Verschwinden der Kohlesubstanz und der wasserunlöslichen Säuren die Menge der wasserlöslichen Stoffe nicht etwa in entsprechender Weise gestiegen ist. Durch geeignete Abänderungen der Versuchsbedingungen hat man es also weitgehend in der Hand, zwecks Erzielung bestimmter Gruppen von Endprodukten den Oxydationsverlauf zu regeln.

Für die vergleichenden Druckoxydationsversuche von Humuskohlen und Sapropeliten, die im folgenden mitgeteilt werden und frühere Versuche auf Grund unserer neueren Erfahrungen ergänzend erweitern, haben wir als Versuchsbedingungen diejenigen zugrunde gelegt, welche beim rheinischen Unionbrikett das Verschwinden der Kohlesubstanz und der wasserunlöslichen Säuren, soweit sie alkoholunlöslich sind, bewirken. Dieses wurde erreicht, als wir 400 g Unionbriketts 6 Stunden bei 200° und 400 l/St. Luftdurchgang bei 43—45 Atm. Druck in sodaalkalischer Lösung oxydierten[1]. Der angewandten Menge von 400 g Unionbriketts (Wassergehalt = 12,5 %) entsprechen 350 g bei 105° getrockneter Substanz.

Wir bezeichnen in der hier durchgeführten Versuchsreihe diese Arbeitsbedingungen als die Normalbedingungen, wobei wir jedoch noch die Abänderung getroffen haben, daß wir den Versuch auf 7 Stunden ausdehnten.

Unter diesen Bedingungen haben wir dann bestimmte typische Vertreter der Humuskohlen und Sapropelite untersucht, um festzustellen, ob sich in der Menge oder den Eigenschaften der erhaltenen Endprodukte charakteristische Unterschiede ergeben.

I. Ausgangsmaterialien.

Unsere Untersuchungen haben sich zunächst auf die Druckoxydation von Torf erstreckt. Und zwar haben wir einen Torf[2] der Gräflich Landsbergischen Torfstreufabrik Velen in Westfalen benutzt und unsere Versuche auf drei Proben ausgedehnt, die am gleichen Orte aus verschiedenen Tiefen entnommen worden sind, und die wir als Proben I, II und III bezeichnen, wovon I der

[1]) Dieser Band S. 163.

[2]) Über die Eigenschaften und Beschaffenheit aller verwendeten Torfarten, vergl. dieses Buch, S 94

obersten Schicht (Moostorfschicht), II aus 0,9 m Tiefe, III aus 1,8 m Tiefe entstammen. Diese Proben haben wir auch noch nach anderer Richtung vergleichend untersucht, worüber an anderer Stelle[1]) eingehend berichtet worden ist.

Von Braunkohlen haben wir die Vertreter der drei wichtigsten Gruppen untersucht und zwar eine Lignitkohle (aus der Gegend von Zittau)[2]), einige erdige Braunkohlen und als altere Braunkohle eine böhmische Kohle. Von den erdigen Braunkohlen haben wir wieder bestimmte charakteristische Beispiele gewählt und zwar als bitumenarme Braunkohle die rheinische Braunkohle (Rohkohle und Unionbriketts), als bitumenreiche Braunkohle eine mitteldeutsche Schwelkohle und anschließend hieran noch eine schon öfters in unseren Abhandlungen erwähnte besondere Art, die weitgehend in Alkalien lösliche Niederlausitzer Braunkohle (Bergbauliche Abteilung der Rosenthal-G. m. b. H.)[3]). Da sich diese zwar von der Schwelkohle durch ihren reichen Gehalt an freien Humussäuren unterscheidet, aber doch immer noch ziemlich viel Bitumen (24 % Extrakt A und B) enthält, so haben wir auch noch weitgehend durch Druckextraktion mit Benzol entbituminierte Braunkohlen in der gleichen Weise oxydiert und zwar als Ausgangsmaterial benutzt: 1. eine druckextrahierte Schwelkohle, 2. eine druckextrahierte rheinische Braunkohle[4]). Wenn auch diese druckextrahierten Kohlen, da sie ja noch Teer beim Verschwelen ergeben, noch nicht als völlig bitumenfrei anzusprechen sind, wie früher festgestellt[5]) ist, so haben wir doch versucht, hierbei die humussäureartige Substanz der Kohle unter möglichster Ausschaltung des Bitumens, soweit es uns bisher überhaupt möglich ist, auf ihr Verhalten zu prüfen.

Im weiteren haben wir dann als Vertreter von Sapropeliten untersucht eine Faulschlammprobe[6]), eine deutsche Kennelkohle, Württembergischen Ölschiefer und zu letzterem in Vergleich gestellt die Ergebnisse bei einem Messeler Schiefer.

---

[1]) Dieser Band, S. 1 und 96, sowie Arbeit 35, 36 und 37.

[2]) Abh. Kohle 4, 350 (1919)

[3]) Jetzt Bergwerks- und Industrie-Ges. m b. H Berlin.

[4]) Diese Kohle mit einem Aschegehalt von rund 4 % lieferte 4,2 % Extrakt A von mehr harzartigem Charakter und 6,3 % Extrakt A und B bei dreimaliger Druckextraktion (alle Prozentzahlen bezogen auf bei 105° getrocknete Kohle).

[5]) Abh. Kohle 3, 336 und 338 (1918).

[6]) Bergwerks- und Industrie-Ges m b. H. Berlin.

II. Arbeitsweise.

Um unter vergleichbaren Umstanden zu arbeiten, gingen wir jedesmal, wie erwahnt, von einer Menge der ursprünglichen erdfeuchten Kohle (bezw. Torf, Ölschiefer) aus, die 350 g bei 105° getrocknetem Material entsprach. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes (best. bei 105°) des jeweils angewandten Ausgangsmaterials wurden dann 212 g kalz. Soda und noch so viel Wasser zugegeben, daß Feuchtigkeitswasser der Kohle + zugefügtes Wasser + kalz. Soda im ganzen 1600 ccm einer $2^1/_2$ n-Sodalösung ergaben. Infolge des hohen Wassergehaltes der Torfe und des Faulschlammes, die ja rund 90 % Wasser enthielten, waren wir bei diesen Ausgangsmaterialien, da wir eine vorherige Trocknung nicht durchfuhren wollten, auf Grund des Inhaltes unserer Apparate genötigt, von der Halfte, nämlich einer Menge, die 175 g Trockensubstanz entsprach, auszugehen. Um vergleichbare Resultate gegenüber den anderen Versuchen zu erhalten, betrug hier der Luftdurchgang nur 200 l/St. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Kohlen, bei denen man soviel Wasser zugeben konnte, daß zuvor darin die 212 g kalz. Soda noch gelöst werden konnten, wurde bei den Torf- und Faulschlammversuchen die Soda in fester Form zugegeben und die Masse gut durchgeruhrt.

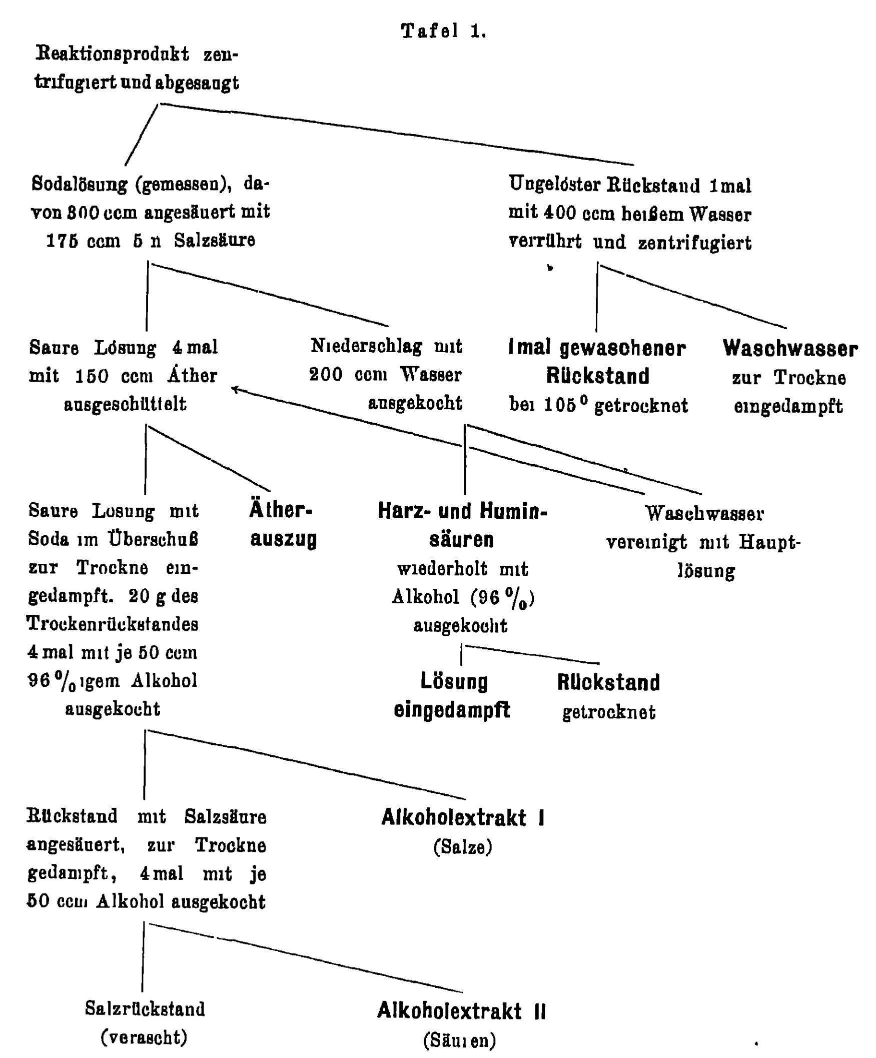
Die Ausgangsmaterialien wurden mit Ausnahme des Torfes und Faulschlammes in der Kugelmühle fein pulverisiert, dann mit der Sodalösung in den Apparat[1]) gebracht und gut durchgekruckt, so daß die schwer benetzende Substanz völlig mit der Lösung durchtränkt war. Von Beginn des Versuches an wurde maßig gepumpt, so daß die Masse immer in Bewegung blieb und wahrend des Anheizens nicht anbacken konnte. Mit dem Orsatapparat wurde stundlich der CO_2- und O_2-Gehalt der abziehenden Gase bestimmt.

Was die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes anbetrifft, so haben wir, um auch Vergleiche mit den fruher durchgefuhrten Versuchen zu ermöglichen, die Aufarbeitung in ahnlicher Weise durchgeführt wie damals und nach nebenstehendem Schema gearbeitet.

Im Gegensatz zu damals haben wir das regelmaßige Ausäthern der sodaalkalischen, vom unangegriffenen Rückstand abgetrennten Lösung unterlassen, da sich aus den fruheren Ver-

[1]) Benutzt wurde der Blasautoklav mit äußerer Kolbenpumpe, vergl. Abh Kohle 4, 22 (Abb 4) [1919]

Tafel 1.



suchen ergeben hat, daß wasserlösliche Neutralstoffe nur in ganz untergeordneter Menge, höchstens bis zu 1 g vorkommen, und einige Stichproben dies bestätigt haben. Bei der Bestimmung des alkaliunlöslichen Rückstandes haben wir uns mit einem einmaligen Auswaschen begnügt und dann das Gewicht des so erhaltenen Rückstandes und des Trockenrückstandes des Waschwassers ermittelt. Das Waschwasser der erhaltenen wasserunlöslichen Harz- und Huminsäuren ist nicht für sich eingedampft und bestimmt, sondern mit der Hauptlösung vereinigt und mit dieser gemeinsam weiter

verarbeitet worden, um die Aufarbeitungsergebnisse etwas übersichtlicher zu gestalten und zu vereinfachen.

Mit dem Auskochen des sodaalkalischen Rückstandes mit Alkohol sind noch nicht alle organischen Substanzen restlos gefaßt. Ein immerhin noch betrachtlicher Anteil ist noch in dem Salzrückstande enthalten: Bei der Veraschung beträgt die Menge an flüchtiger Substanz meistens noch etwa 12 %. Es sind das also Säuren, die einmal aus der wässerigen Lösung nicht oder doch nur schwer ausatherbar und deren Natriumsalze andererseits in Alkohol nur schwer löslich sind. Diese Säuren können jedoch noch gewonnen werden, wenn der mit Alkohol ausgekochte Salzrückstand mit Salzsaure zerlegt, hierauf zur Trockne eingedampft und dann erneut mit Alkohol ausgekocht wird. Im folgenden werden die so erhaltenen Säuren als Säuren oder Alkoholextrakt II bezeichnet, wahrend zum Unterschiede davon die Säuren, deren Natriumsalze in Alkohol löslich sind, als Säuren I (ihre Salze als Alkoholextrakt I) bezeichnet werden. Aus den Tafeln geht hervor, daß an dieser Stelle des Aufarbeitungsprozesses noch recht beträchtliche Mengen von Sauren isoliert worden sind. Durch diese letzte Alkoholauskochung ist dann ziemlich alle entstandene und vorhandene organische Substanz gefaßt, denn die Veraschung dieser allerletzten Salzruckstände hat im Durchschnitt höchstens noch etwa 1—2 % fluchtige Substanz ergeben, auf Ausgangsmaterial umgerechnet wurden das etwa 10—12 g sein. Für diesen zweiten Alkoholextrakt muß jedoch noch berücksichtigt werden, daß bei dem Auskochen mit Alkohol eine geringere oder größere Veresterung eintritt.

Was im ubrigen das Auskochen der trocknen Salzrückstande mit Alkohol anbetrifft, so sei im besonderen noch bemerkt, daß von dem durch Eindampfen erhaltenen Salzrückstand nur ein aliquoter Teil (20 g) 4mal mit etwa 50 ccm Alkohol ausgekocht und heiß abgesaugt worden ist. Um mitgelöstes Kochsalz möglichst zu entfernen, haben wir dann den Alkohol bis auf etwa 15 ccm abgedampft, hierauf vom ausgeschiedenen Kochsalz heiß filtriert, mit wenig Alkohol nachgewaschen und dann das Alkoholfiltrat zur Trockne eingedampft und zur Wagung gebracht. Da für diese Alkoholextrakte infolge des mehrfachen Arbeitens mit aliquoten Teilen die Umrechnungsfaktoren bei Berechnung auf die angewandte Substanz ziemlich hohe sind, so sind die für die beiden Alkoholextrakte in den Tafeln angegebenen Zahlen nur als ungefahre Werte anzusehen.

III. Allgemeine Ergebnisse.

Alle Versuche zeigen zunächst folgende gemeinsamen Ergebnisse. Wenn man in den Tafeln 2—4 die Zahlen über den Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase betrachtet, so erkennt man, daß mit wenigen Ausnahmen (Ölschiefer, Kennelkohle) anfänglich der CO_2-Gehalt etwa 8—10 % betrug, daß dann nach der 4. bis 5. Stunde ein Abfall des CO_2-Gehaltes eintrat, der dann schließlich nach etwa 6 Stunden auf etwa 2—3 % oder darunter fiel. Der starke Rückgang in der CO_2-Bildung war bis auf den Versuch mit der Kennelkohle mehr oder weniger stark bei allen unter den Normalbedingungen ausgeführten Versuchen eingetreten[1]). Dort hielt sich im Verlauf der siebenstundigen Dauer des Versuches der Kohlensäuregehalt auf etwa 5—6 %. Die Kennelkohle wurde also auch schon nach diesem Befunde recht schwer angegriffen, was ferner durch die anderen Ergebnisse, auf die noch zurückgekommen wird, bestätigt wurde.

Betrachten wir dann die CO_2-Zahlen[2]), so ist bei den Torf-, Faulschlamm- und Schieferversuchen die Hälfte der angewandten Soda verbraucht, da die angewandte ursprüngliche 2½ n. Sodalösung eine CO_2-Zahl von etwa 26 bis 28 hat. Die CO_2-Zahl blieb etwa die gleiche, ob der Versuch nur 3½ oder 7 Stunden dauerte. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß die durch vollständigen Abbau der organischen Säuren zu CO_2 jeweils rückgebildete Soda wieder durch neugebildete Sauren, die entweder durch Oxydation von noch vorhandenem Torf oder durch Abbau höher molekularer Säuren entstanden sein konnten, verbraucht wird und daß ferner zufällig die Neubildung von Säuren und die Ruckbildung von Soda miteinander gleichen Schritt hielten.

Ganz deutlich unterscheiden sich in dieser Hinsicht von den genannten Versuchen alle die Versuche, die mit Braunkohlen durchgeführt worden sind. Hier betragt überall die CO_2-Zahl etwa 2—4, auch bei den druckextrahierten Produkten, d. h. die Hauptmenge der Soda ist zur Neutralisation von Säuren verbraucht. Nur bei der Rosenthalkohle liegt eigentumlicherweise der Wert etwas höher (6). Bei der Kennelkohle ist der Wert etwa 7.

[1]) Das gleiche war auch beim Ölschiefer der Fall, doch ist hier der Grund wohl in dem hohen Gehalt an mineralischer und dem geringen Gehalt an organischer Substanz zu suchen

[2]) Die CO_2-Zahl gibt an, wieviel Kohlensäure in einem Kubikzentimeter der sodaalkalischen Flüssigkeit enthalten ist (Abh. Kohle 4, 38 [1919]).

Irgendwelche bestimmten Schlüsse kann man hieraus nicht ziehen; aber es ist möglich, daß man die Gründe hierfür einmal feststellen können wird, wenn noch mehr Klarheit über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile der Brennstoffe herrscht.

Beim kräftigen Schütteln bilden alle erhaltenen Urlösungen (Sodalösung Tafel 1) je nach der Farbe der Urlösung einen mehr oder weniger dunkelgefärbten Schaum. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in dem Verhalten der Urlösung der Kennelkohle, wo die Schaumbildung nur gering ist. Die beste Schaumbildung tritt dann auf, wenn möglichst weitgehend abgebaute Produkte vorliegen, doch ist im allgemeinen der gebildete Schaum nicht beständig.

Die alkaliunlöslichen Rückstände sind bei den Kohlen von schwarzer bis schwarzbrauner Farbe; da, wo der Abbau sehr weit bis zum Zurückbleiben fast rein mineralischer Produkte gediehen ist, ist die Beschaffenheit der Asche maßgebend. So ist zum Beispiel beim Lignit der Rückstand von deutlich dunkelroter, rostbrauner Farbe, bei dem Faulschlamm sind es graue Rückstände, beim Torf graue bis schwarze Produkte, bei den Schiefern hellgraue bis dunkelgraue Rückstände.

Die durch Ansäuern der alkalischen Lösungen ausgefällten wasserunlöslichen Säuren (Harz- und Huminsäuren) sind nach dem Trocknen glitzernde schwarze bis schwarzbraune Substanzen. Es sind teilweise spröde, leicht zerreibliche Stoffe, teilweise wie beim Torf zwischen den Fingern knetbare Produkte, also nicht pulverisierbar. Diese verschiedene Beschaffenheit hängt ab von der Beschaffenheit der alkohollöslichen Anteile. Die alkoholunlöslichen Säuren sind immer spröde, pulverisierbare Stoffe, dagegen ist die Konsistenz der alkohollöslichen Säuren verschieden. In den meisten Fällen, so zum Beispiel beim Torf, beim Faulschlamm, bei der Rosenthalkohle sind es knetbare bis dicksirupartige, harzende Produkte; in einigen Fällen jedoch, so zum Beispiel bei der Kennelkohle, den Ölschiefern (nicht bei Messeler Schiefer), bei der böhmischen Braunkohle, sowie auch bei den beiden druckextrahierten Braunkohlenarten sind es schwarzbraune, pulverisierbare Stoffe.

Die leicht ausätherbaren wasserlöslichen Säuren besitzen fast alle den stechenden Geruch nach Essigsäure. Es sind braune bis dunkelrotbraune mehr oder weniger flüssige bis harzende Massen, in denen sich mehr oder weniger Kristalle, anscheinend Oxalsäure, abgeschieden haben. Am geringsten sind die Kristall-

abscheidungen im Ätherextrakte bei den Ölschiefern. In Petroläther, soweit untersucht, sind die Ätherextrakte nur wenig löslich, so daß Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht nur in geringen Mengen vorhanden sein können.

Der Alkoholauszug des sodaalkalischen Trockenrückstandes (Salze von Säuren I) bildet nur wenig gefärbte Kriställchen, die stark hygroskopisch sind und hauptsächlich neben etwas Kochsalz die Salze der niedrigsten Fettsäuren, wie Essigsäure, enthalten dürften.

Was schließlich noch die mit Alkohol extrahierten Sauren II anbetrifft, so sind dies in den meisten Fällen dunkelbraune, dickfließende bis harzartig klebrige Produkte. Bei der Kennelkohle ist es eine pechartige, knetbare Masse, bei den Ölschiefern sind es zähschmierige, harzige Produkte.

IV. Einzelheiten zu den Versuchen.

I. Torf.

a) Versuche unter Normalbedingungen.

Vergleicht man jetzt die einzelnen Torfversuche Tafel 2 untereinander, so laßt sich zunächst erkennen, wie zu erwarten war, daß bei den $3^1/_2$stündigen Versuchen die Oxydation noch nicht so weit fortgeschritten ist wie bei den 7stündigen. Dies zeigt sich vor allem in der Menge der wasserunlöslichen Säuren und ferner auch in der Menge des alkaliunlöslichen Rückstandes; doch sind im letzteren Falle die Unterschiede nur gering. Der weitaus größte Teil der angewandten Substanz ist also schon nach $3^1/_2$stundiger Versuchsdauer bei 200° in alkalilösliche Substanz übergeführt. Eine Oxydationswirkung ist hierzu nicht unbedingt notwendig, da, wie wir aus anderen Versuchen[1]) wissen, das 2stündige Erhitzen von Velener Brenntorf mit Soda auf 150° nur noch etwa 27 % alkaliunlöslichen Rückstand liefert und natürlich bei längerer Dauer und höherer Temperatur diese Einwirkung noch stärker sein wird. Die Ausbeute an ausätherbaren Sauren ist bei den $3^1/_2$- und 7stündigen Versuchen zwar im letzteren Falle etwas höher, doch ist der Unterschied nicht allzu beträchtlich. Dagegen haben sich die Mengen an Säuren I, in der Hauptsache wohl Essigsaure und Ameisensaure sowie die Säuren II betrachtlich erhöht.

[1]) Dieses Buch, Arbeit Nr. 36.

Tafel

Nr	Substanz	Angewandt: Wasserhaltige Substanz g	Angewandt: Trockensubstanz g	Feuchtigkeitswasser	g Soda und ccm zugefügtes Wasser	Luftdurchgang l/St.	Atm.	Temp. °C	Dauer St.
Versuche mit Torf [d. Gräfl. Landsberg Torfstreufabrik, Velen, Westfalen]									
T_5	Torfprobe I Wasser-Geh: 90,5 %; Asche: 1,4	1842	175	1667	216 g	200	43/45	200	7
T_6	Torfprobe II Wasser-Geh: 90,8 %; Asche: 1,6	1804	175	1629	216 g	200	43/45	200	7
T_7	Torfprobe III Wasser-Geh.: 84,8 %; Asche 1,8	1434	175	1259	212 g Soda und 341 ccm Wasser	200	43/45	200	7
T_8	Torfprobe I Wasser-Geh.: 90,8 %	1900	175	1725	228 g	200	43/45	200	$3^1/_2$
T_{9a}	Torfprobe II Wasser-Geh.: 89,5 %	1666	175	1491	in 109 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	200	43/45	200	$3^1/_2$
T_{10}	Torfprobe III Wasser-Geh.: 84,7 %	1143	175	968	in 632 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	200	43/45	200	$3^1/_2$

Es sind, wie erwähnt, beim Torf Proben aus verschiedenen Tiefen der Druckoxydation unterworfen worden, und es lassen sich bei dem 7stündigen Versuch dementsprechend geringe Unterschiede in den Ergebnissen erkennen. So könnte die mit zunehmender Tiefe der Torfproben wachsende Menge des alkaliunlöslichen Rückstandes und der erhaltenen wasserunlöslichen Säuren, bei im übrigen gleichem Aschengehalt der Torfproben, auf eine schwerere Oxydierbarkeit mit zunehmender Tiefe hindeuten, was man mit der Bitumenanreicherung im Torfe mit zunehmendem Alter in Zusammenhang bringen könnte, doch sind die Unterschiede im großen und ganzen zu gering und treten auch bei den $3^1/_2$stündigen Versuchen nicht

2.

CO_2 gasförmig	CO_2-Zahl	Urlösung	Fester Rückstand		Sodalösung						
					Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren			
			Rückstand (1mal gewaschen)	Waschwasser	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkohol-unlöslich	Ausgeäthert	Alkoholextr. I (Salze)	Alkoholextr II (Säuren)	Aschegehalt d. extrah. Trockenrückstände
		ccm	g	g	g	g	g	g	g	g	%
St. 1—3: 7—8 % „ 3½: 4 % „ 3½—7: 2½—1½ %	12	1690	3	2	4	3,6	0,4	19	26	33	97,5
St. 1—3½: 9—7½ % „ 4½: 5,3 % „ 6½: 2,9 %	12	1720	9	6	6,3	4,7	1,3	13	31	68	—
St. 1—4½: 10—7 % „ 5½: 4 % „ 6½ 3 %	11,8	1560	17	11	7,8	6,2	1,8	16	34	25	96
St. 1—2½: 10—11 % „ 3½: 6,8 %	14	1520	22	16	20	13	7	12	2	21	—
St. 1—2½: 10—11 % „ 3½: 8 %	12	1280	33	30	23	12	11	11	15	15	97,1
St. 1—2½: 9—11 % „ 3½ 7 %	13	1450	33	17	12	—	—	11	5	23	—

sehr in Erscheinung, so daß man wohl sagen kann, daß wenigstens unter den genannten Versuchsbedingungen die 3 Torfproben sich praktisch ziemlich gleich verhalten haben.

b) Dauerversuche mit Torf.

Im Zusammenhange mit diesen Druckoxydationsversuchen von Torf mögen hier noch zwei weitere Versuche erwähnt werden, bei denen Velener Brenntorf unter ähnlichen Bedingungen (200 g Trockensubstanz in 2½ n. Sodalösung bei 43—45 Atm. und 400 l/St. Luftdurchgang) einmal 30 Stunden bei 200° und dann rund 60 Stunden bei 150° druckoxydiert worden war. In beiden

Fällen wurde der Zweck verfolgt, solange zu oxydieren, bis eine weitgehende Aufhellung erreicht war. Im ersteren Falle war nach 30 Stunden die Lösung im gewöhnlichen Reagenzglas intensiv gelb, im letzteren Falle, also bei 150°, war auch nach 60 Stunden eine derartig weitgehende Aufhellung noch nicht erreicht; die Lösung war noch rotbraun gefarbt, doch wurde der Versuch nach 60stündiger Dauer abgebrochen.

Versuchsbedingungen: Angewandt: 1818 g Velener Brenntorf (89 % Wasser) entspr. 200 g bei 105° getrockneter Substanz mit 200 ccm Wasser und 239 g kalz. Soda. Besondere Arbeitsbedingungen für Versuch T_3: 400 l/St. Luftdurchgang, 43—45 Atm. Druck, Temperatur 200°, Dauer 30 Stunden;
für Versuch T_4: 400 l/St. Luftdurchgang, 35 Atm. Druck, Temperatur 150°, Dauer 60 Stunden.

Bei dem bei **200°** durchgeführten Versuch T_3 betrug die Menge der Kohlensäure im abziehenden Gas in den ersten 3 Stunden rund 5 %, war nach rund 7stündiger Dauer auf 2 % zurückgegangen, nach 10 Stunden auf 1 %, fiel dann weiter und hielt sich bis zum Schluß auf etwa 0,4 %. Die Berechnung ergab, daß ungefähr 75 g C zu CO_2 oxydiert waren. Der Sauerstoffverbrauch war anfangs etwa 1 %, dann von der 3. Stunde ab fast Null.

Bei dem bei **150°** durchgeführten Versuch war der CO_2-Gehalt der abziehenden Gase von Beginn bis etwa zur 13. Stunde 1—2 %, fiel dann allmählich auf 0,4 % und war von der 20. Stunde ab 0,2—0,3 %. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffs war nur äußerst gering. Die Berechnung des zu CO_2 verbrannten Kohlenstoffs auf Grund der Gasanalyse ergab, daß im ganzen 77 g C oxydiert waren, also etwa die gleiche Menge wie bei dem 30stündigen Versuch bei 200°.

Beim ersten Versuch (T_3) wurde die erste CO_2-Zahlbestimmung gemacht nach 10 Stunden, sie ergab 12,5; nach 19 Stunden betrug die Kohlensäurezahl 15,3, nach 23 Stunden 16, nach 30 Stunden rund 18. Bei T_4 war sie nach 3 Stunden etwa 9 und stieg langsam auf 12 im Verlaufe des Versuches. Bei beiden Versuchen ist also teilweise ein weitgehender Abbau bis zum Kohlendioxyd erfolgt, was aus dem Ansteigen der CO_2-Zahl sich ergibt. Die Bildung von Soda zeigt sich besonders stark bei dem Versuch T_3 (200°). Dabei bleibt noch unsicher, ob die Zahl 12,5 (nach 10 Stunden bestimmt) überhaupt den niedrigsten Wert während des ganzen Versuches vorstellt, da sie erst nach 10 Stunden bestimmt worden ist und nach

T_4 der dort erreichte niedrigste Wert etwa 9 ist. Hiernach kann man als ziemlich sicher einen niedrigsten Wert von 8—9 für die CO_2-Zahl auch für den Versuch T_8 annehmen, so daß mithin ein recht weitgehender Abbau bis zum Kohlendioxyd erfolgt ist.

Um eine Vorstellung über den Verlauf der Aufhellung zu geben, sei erwähnt, daß bei T_8 noch nach 10 Stunden die Lösung tief schwarzbraun, nach 20 Stunden braun bis hellbraun, nach 30 Stunden gelb gefärbt war.

Beim Versuch bei 150^0 untersuchten wir die Proben noch etwas genauer, wobei die einzelnen Proben nach gutem Durchrühren entnommen worden waren. Die Aufhellung verlief entsprechend der niederen Temperatur langsamer. Während ferner nach 3 Stunden noch reichlich Ungelöstes vorhanden war, war dessen Menge nach 6 Stunden verhaltnismaßig nur noch gering. Beim Ansäuern der filtrierten Proben fielen anfangs dicke Niederschläge von schwarz gefärbten Humussäuren aus, die im weiteren Verlauf etwas heller wurden, anfangs sich am Boden absetzten, zuletzt als gelbliche, braune Produkte an der Oberfläche sich sammelten. Nach etwa 40 Stunden war, soweit man nach den Proben beurteilen kann, die Menge der wasserunlöslichen Säuren nur noch gering. Die saure Lösung, die anfangs nur gelblich war, färbte sich allmählich dunkler, erreichte ihre tiefste Farbe (dunkelbraun) bei der nach 20 Stunden genommenen Probe und ging dann über rotbraun in gelbbraun uber.

Die Ergebnisse der Aufarbeitung auf die üblichen Produkte sind nachstehend zusammengestellt.

	Ungeloster Rückstand	Wasserlösliche Säuren			Wasserunlösliche Säuren
		Säuren ausätherbar	Alkohol-extrakt I	Alkohol-extrakt II (Säuren II)	
T_8	5 g	17 g	26 g a)	22 g b)	beim Ansäuern nur geringe milchige Trübung
T_4[1]	10 g	23 g	10 g	25 g	wie bei T_8

a) Die 26 g Na-Salze würden, wenn auf Essigsäure umgerechnet, rund 19 g Säure entsprechen, die 10 g bei T_4 7,3 g Essigsäure.

b) Der nach der Extraktion mit Alkohol verbliebene Rückstand enthielt noch 2 % flüchtige Anteile beim Veraschen

[1]) Die Druckoxydation eines aus der Nähe Mülheims stammenden Moorbodens, der noch viel pflanzliche Anteile enthielt, ergab folgendes: Die 8stündige Druckoxydation

Bei beiden Versuchen war der unlösliche Rückstand nur noch recht gering; wasserunlösliche, beim Ansäuern ausfallende Produkte waren kaum mehr vorhanden. Beim Ansauern trübte sich zwar in beiden Fällen die Lösung noch etwas unter Abscheidung geringer Mengen öliger bis schmieriger Tröpfchen, doch blieb beim Abfiltrieren so gut wie nichts auf dem Filter zurück. Es waren also in beiden Fällen nur noch wasserlösliche Säuren vorhanden, so daß mithin nur die ausätherbaren Säuren, die Menge der alkohollöslichen Na-Salze der nicht ausätherbaren Säuren und schließlich die alkohollöslichen, im angesäuerten Salzrückstand vorhandenen Säuren zu bestimmen waren. Sehr weitgehende Unterschiede bezüglich der Ausbeuten ergeben sich nicht, denn wir müssen berücksichtigen, daß für die Werte in den Spalten „Alkoholextrakte" die Fehlergrenzen nicht allzu eng angenommen werden dürfen.

Es wurde beim Versuche T_8 auch die Menge der neutralen aus der Urlösung ausätherbaren Produkte bestimmt; sie betrug im ganzen nur 0,4 g eines öligen Produktes.

Die Ätherextrakte aus der sauren Lösung waren gelb- bis rotbraun gefärbte, mehr oder weniger halbfeste bis flussige Massen, die reichlich mit glitzernden Kriställchen untermischt waren und scharfen, stechenden Geruch nach Essigsäure besaßen; gewöhnlich erhielt man beim Verjagen des Äthers zuletzt schon ein weißes Sublimat im Kolbenhalse.

Um festzustellen, wie die Ausbeuten bei den verschiedenen Ausätherungen[1]) waren, wurden 600 ccm (sonst immer 300 ccm) der Urlösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt, umgerechnet auf die Gesamtmenge:

(44 Atm. 400 l/St.) der erdfeuchten Masse (82 % Wasser) entsprechend 193 g Trockensubstanz bei 200° (End-CO_2-Zahl = 15) lieferte nach der Aufarbeitung der kraftig braunen, dünnflüssigen Lösung rund 50 g Rückstand, 15 g wasserunlösliche Sauren, von denen 10,5 alkohollöslich und rund 4 g alkoholunlöslich waren, ferner 12 g ausatherbare Säuren, 40 g Na-Salze niederer Fettsäuren usw. (Alkoholextrakt I) und dann noch 21 g mit Alkohol aus dem sauren Trockenrückstand herausgelöste Säuren II. Der Endsalzrückstand besaß noch 1,4 % flüchtige Anteile. Es zeigt sich auch hier, daß man immer wieder bei nicht zu langer Dauer der Oxydation die gleichen Säuregruppen isolieren kann

[1]) Bei T_4 wurden zur Kontrolle 300 ccm 4mal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt; Ergebnis umgerechnet auf Gesamtmenge 1. 8,3 g, 2 4,2, 3 2,6, 4 2,0 insgesamt 17,1 g. Beim Übersättigen mit Kochsalz und nochmaligen 2maligen Ausäthern mit je 150 ccm noch weitere 3,6 + 2,0 g = 5,6 g. Man kann also die Menge der ausätherbaren Säuren durch Übersättigen der wässrigen Lösung mit Kochsalz noch bedeutend steigern.

1.	13,4 g	(4mal	mit 150	ccm	Äther)
2.	3,5 „	(4mal	„ 150	„	„)
3.	1,5 „	(2mal	„ 150	„	„)
	18,4 g				

Das übliche 4malige Ausäthern von angesäuerten 300 ccm Urlösung mit je 150 ccm Äther würde, was die Äthermenge anbetrifft, etwa den Ausätherungen 1 und 2 entsprechen, und man sieht, daß auf diese Weise die Hauptmenge der leicht ausätherbaren Säuren entfernt ist.

Die Alkoholextrakte I bilden wie immer nur schwach gefärbte hygroskopische Salze, die Extrakte II dunkelbraun gefarbte, mehr oder weniger zähflüssige Massen.

c) Druckoxydation von Torf in Gegenwart von Wasser ohne Alkali.

Die Druckoxydation wurde bei diesem Versuche in einem in den Autoklaven eingesetzten zylindrischen, unten geschlossenen Glasgefäß ausgeführt[1]), um die Wandungen der Apparatur nicht dem Angriff der gebildeten Säuren auszusetzen. Lufteinleitungsrohr und Thermometerrohr waren nicht durch Glasrohr ersetzt oder umkleidet.

Versuchsbedingungen: 100 g lufttrockener Velener Torf Probe I (Wasser-Gehalt: 13,9 %, C: 51,3 %, H: 7 %) entsprechend 86 g Trockensubstanz. 1250 ccm Wasser, Temperatur: 150—155°. Luftdurchgang: 200 l/St. Dauer: 6 Stunden.

Die zur Kontrolle des Versuches durchgeführte Analyse der abziehenden Gase ergab in den ersten 3 Stunden rund 3 % CO_2; der CO_2-Gehalt stieg dann vorübergehend auf 4 %, um dann von der 5. Stunde ab auf etwa 2—1 % zu fallen.

Die Berechnung ergab, daß nach 6 Stunden schon rund 21 g C zu CO_2 oxydiert waren, das war schon fast die Hälfte des überhaupt im Ausgangsmaterial vorhandenen Kohlenstoffs, dessen Menge 51,3 g beträgt. Aus diesem Grunde wurde auch der Versuch nach 6 Stunden abgebrochen.

Die Reaktionsmasse, die noch alkaliunlöslichen Torf enthielt, war stark eisenhaltig, was auf die Einwirkung der gebildeten Säuren auf die nicht geschützten, in die Reaktionsmasse eintauchenden Apparatteile zurückzufuhren war.

[1]) Vergl. Abh. Kohle 4, 80 (1919)

Nach Absaugen der Reaktionsmasse und Auswaschen des Rückstandes mit 300 ccm heißem Wasser wurde zur Entfernung des Eisens[1]) der Rückstand mit Salzsäure in der Wärme behandelt und nach Filtrieren und gründlichem Nachwaschen 35 g ungelöster Rückstand erhalten (Aschegehalt: 4,4 %).

Die saure, wässrige Lösung wurde mit Soda neutralisiert und hierdurch gleichzeitig das Eisen ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgeschleudert. Die Lösung wurde dann auf etwa 300 ccm eingedampft; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurden mit Wasserdampf die leicht flüchtigen Säuren übergetrieben. Die weitere Aufarbeitung der Lösung im Destillationskolben erfolgte dann in der üblichen Weise, nämlich durch Ausäthern der sauren Lösung, Neutralisieren und Eindampfen der Lösung und Bestimmung der alkohollöslichen Na-Salze und hierauf der alkohollöslichen Säuren im Trockenrückstande.

Es wurden erhalten:

1.	Wasserunlöslicher Rückstand . . .	35 g
2.	Na-Salz der überdestillierten Säuren	9,3 g
3.	aus der sauren Lösung ausätherbar	1,3 g
4.	Alkoholextrakt I (Na-Salze) . .	1,8 g
5.	Alkoholextrakt II (Säuren) . .	6,2 g.

Aus den ursprünglich angewandten 100 g lufttrockenem Torf, entsprechend 87 g bei 105° getrocknetem Torf, werden somit insgesamt 53,6 g wägbare Produkte, das würden sein 62 %[2]), zurückerhalten. Die fehlende Menge ist zu einem großen Teil auf gebildete Kohlensäure zurückzuführen. Von diesen 62 % sind noch $^2/_3$ als wasserunlöslicher Rückstand vorhanden, der also aus dem unangegriffenen Torfrückstand und den Huminsäuren gebildet wird. Aus den Versuchen hat sich somit ergeben, daß das Arbeiten ohne Alkalien keinerlei Vorteile bietet. Denn selbst bei dieser niedrigen Temperatur ist nach 6stündiger Dauer die Hälfte des im Ausgangsmaterial vorhandenen Kohlenstoffs schon zu Kohlensäure oxydiert, weiter ist die Menge von unangegriffenem Torf und Huminsäuren ebenfalls sehr beträchtlich, so daß für die Menge an Zwischenprodukten, die in möglichst günstiger Ausbeute zu gewinnen ja gerade das Ziel gewesen ist, nur wenige Prozente übrig

---

[1]) Es wurden im ganzen 23 g Eisen als Eisenoxyd erhalten.

[2]) Ein richtiges Bild über die Ausbeuteverhältnisse gegenüber den angewandten Ausgangsmaterialien gibt allein die Aufstellung der Kohlenstoffbilanz, d. h. die Aufrechnung, wieviel von dem Kohlenstoff der ursprünglichen Substanz in den Endprodukten wiedergefunden wird.

bleiben. Außerdem hat das Arbeiten in Abwesenheit von Alkalien den unangenehmen Nachteil, daß durch die entstehenden Säuren die Apparatteile stark angegriffen werden, aus der erhaltenen Lösung zur Erzielung reiner Produkte das Eisen entfernt werden muß und man zur Vermeidung dieser Übelstände gezwungen ist, in Apparaturen, die gegenuber Säuren widerstandsfähiger sind, zu arbeiten.

2. Braunkohlen.

Beim Überblicken der Ergebnisse bei den Braunkohlen (Tafel 3) fällt vor allem bei den böhmischen Braunkohlen ein besonders hoher Gehalt an noch vorhandenen wasserunlöslichen Säuren auf, deren Menge 64 g betragt, wovon noch über $^1/_3$ alkoholunlösliche Säuren sind, während bei allen übrigen Braunkohlen der Abbau der wasserunlöslichen Säuren bedeutend weiter fortgeschritten ist und vor allem die Menge der alkoholunlöslichen Anteile teilweise ganz verschwunden ist oder wenigstens schon einen recht niedrigen Betrag erreicht hat.

Der Gesamteindruck bei den Versuchen mit Braunkohle ist der, daß auf Grund des ungelöst gebliebenen Rückstandes und der wasserunlöslichen Säuren der Lignit, die jüngste Braunkohle, am raschesten abgebaut wird, während die älteste Braunkohle, die böhmische Braunkohle, sich dem Angriff des Sauerstoffs gegenüber am widerstandsfahigsten gezeigt hat, alles natürlich unter gleichen Versuchsbedingungen.

Was die Beschaffenheit der Produkte anbetrifft, so sei noch hervorgehoben, daß die wasserunlöslichen Säuren bei der Niederlausitzer Kohle dicksirupartig sind, während sie zum Beispiel bei der Schwelkohle zwar nicht durchgängig spröde, aber doch von wesentlich anderer Beschaffenheit als jene sind.

Von besonderem Interesse sind noch die Ergebnisse, die die druckextrahierten Braunkohlen[1]) (Schwelkohle und Unionbriketts) ergeben. Wir wissen aus früheren Versuchen, daß durch die Druckextraktion wenigstens bei 250° noch nicht alles Bitumen aus den Braunkohlen herausgelost werden kann. Mit einem solchen Restbitumen haben wir also auch noch in den genannten beiden Ausgangsstoffen zu rechnen. Nachdem jedoch die Hauptmenge des Bitumens herausgelöst worden ist, ist es doch immerhin denkbar,

---

[1]) Die Druckextraktion (4 mal durchgeführt) der Unionbriketts lieferte insgesamt 6,7 % Druckextrakt, bezogen auf bei 105° getrocknete Kohle

Tafel

Nr.	Substanz	Angewandt: Wasserhaltige Substanz g	Angewandt: Trockensubstanz g	Feuchtigkeitswasser	g Soda und ccm zugefügtes Wasser	Luftdurchgang l/St.	Atm.	Temp °C	Dauer St.
	Braunkohlen								
K_{27}	**Lignitkohle** Wasser: 11,7 %, Asche · 3,5	396	350	46	in 1554 ccm wäss. Sodalsg. 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{26}	**Rheinische Rohbraunkohle** Wasser: 48 %; Asche. 7,3	678	350	332	in 1277 ccm wäss Sodalsg 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{25}	**Rhein. Unionbriketts** Wasser. 12,5 %; Asche. 7,3	400	350	50	in 1550 ccm wäss Sodalsg 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{28}	**Mitteldeutsche Schwelkohle** Wasser: 10,7 %, Asche · 12,3	392	350	42	in 1558 ccm wäss Sodalsg. 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{30}	**Niederlausitzer alkalilösliche Braunkohle** Wasser: 13,4 %; Asche. 12,7	404	350	54	in 1546 ccm wäss Sodalsg. 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{31a}	**Böhmische Rohbraunkohle** (Skodawerke) Wasser: 11,9 %; Asche. 13,4	397	350	47	in 1552 ccm wäss Sodalsg 212 g Soda	400	43/45	200	7
	Druckextrahierte Braunkohlen								
K_{32}	Druckextrahiertes **rhein. Unionbrikett** Wasser: 10 %	388	350	39	in 1562 ccm wäss Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	7
K_{33}	Druckextrahierte **Schwelkohle** Wasser: 8,4 %, Asche: 16,2	382	350	32	in 1568 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	7

3.

CO_2 gasförmig	CO_2-Zahl	Urlösung ccm	Fester Rückstand: Rückstand (1 mal gewaschen) g	Fester Rückstand: Waschwasser g	Sodalösung: Wasserunlösl. Säuren: Gesamtmenge g	Sodalösung: Wasserunlösl. Säuren: Alkohollöslich g	Sodalösung: Wasserunlösl. Säuren: Alkoholunlöslich g	Sodalösung: Wasserlösliche Säuren: Ausgeäthert g	Sodalösung: Wasserlösliche Säuren: Alkohol-extrakt I g	Sodalösung: Wasserlösliche Säuren: Alkohol-extrakt II g	Aschegehalt d extrah. Rückstandes %
St. 1—4½. 8—9 % „ 5½. 6,8 % „ 5½—7· 4 %	3	1650	21 Aschegeh. 44,3 %	8	11	10	1	36	34	29	—
St. 1—3½: 10—11 % „ 4½· 7 % „ 5½ 4 % „ 6½· 2,3 %	4,5	1730	47 Aschegeh. 40 %	11	17	13	3	34	27	90	—
St. 1—4. 8—10 % „ 4½. 7 % „ 6—7· 3 %	5	1610	43 Aschegeh. 52 %	20	24	17	6	33	22	69	—
St. 1—3· 8—12 % „ 4½ 6 % „ 6½ 3 %	3	1390	116 Aschegeh 46,7 %	26	26	26	0	27	3	80	97,6
St. 1—2· 11—12 % „ 5 4 % „ 7 3 %	6	1396	102 Aschegeh 51,9 %	19	16	15	0	32	4	69	—
St. 1—4½ ca 8 % „ 5½. 6 % „ 6—7 3,5 %	1	1550	71	28	64	43	18	18	14	48	—
St. 1—4½· 10—9 % „ 6· 5 % „ 7 3,6 %	2	1740	31	17	48	35	13	18	18	90	—
St. 1—3· 11—9 % „ 5½· 4,6 % „ 6½ 3,5 %	1	1630	58	11	21	20	1	27	27	97	96,4

einen Unterschied in den Endergebnissen zwischen druckextrahierter und ursprünglicher Kohle festzustellen.

Der Unterschied in der Menge des unangegriffenen Kohlenrückstandes, der besonders bei der Schwelkohle in beiden Formen, ursprüngliche und druckextrahierte Kohle, in Erscheinung tritt, könnte auf den Umstand zurückzufuhren sein, daß das Bitumen verhältnismäßig schwer angegriffen wird; sonst aber stimmen die Ausbeuten an Endprodukten bei beiden Ausgangsmaterialien recht weitgehend überein; beträchtliche Differenzen finden wir nur in der Menge der alkohollöslichen Salze. Anders liegen allerdings die Verhältnisse bei den Unionbriketts, hier finden wir eigentümlicherweise, daß in der Gruppe der wasserunlöslichen Säuren beim druckextrahierten Unionbrikett die Ausbeuten durchgängig doppelt so hoch sind als beim nicht extrahierten, in der Gruppe der wasserlöslichen Säuren stimmen die Werte annahernd uberein. Auf alle Fälle sind keine Anhaltspunkte dafür gegeben, daß das eine oder andere Endprodukt speziell auf das Bitumen zurückzuführen ist und daher bei Verwendung von druckextrahierten Braunkohlen verschwindet oder mindestens in seiner Menge deutlich zurücktritt. Auch die Beschaffenheit dieser Produkte unterscheidet sich beim Vergleiche äußerlich nicht.

3. Kennelkohle, Faulschlamm, Ölschiefer. Tafel 4.

Bei dem Versuch mit Kennelkohle fällt sofort die beträchtliche Menge an alkaliunlöslicher Kohle auf, die trotz 7stündiger Dauer noch etwa 60 % der ursprünglich angewandten Kohle ausmacht. Die gegenüber den anderen Brennstoffen schwere Angreifbarkeit ist ja, wie wir auch schon aus den früheren Versuchen wissen, nicht eine spezifische Eigenschaft dieser Sapropelkohle, sondern findet sich ja überhaupt bei den Steinkohlen. Von dem oxydierten Teile der Kohle ist die Hälfte noch nicht weiter als bis zu den wasserunlöslichen Harz- und Huminsäuren abgebaut worden, die zur Hälfte aus alkohollöslichen und -unlöslichen Sauren bestehen. Auffällig ist dabei, daß trotz alledem die CO_2-Zahl verhaltnismaßig niedrig ist, was auf das Entstehen niedrig-molekularer Produkte hinweist.

Die Ergebnisse bei der Druckoxydation des Faulschlammes bieten das Bild eines schon recht weit gediehenen Abbaues und zwar schon bei dem 3½stündigen Versuch, der sich in der Menge unangegriffenen Faulschlammes von dem 7stundigen Versuch prak-

tisch überhaupt nicht und in der Ausbeute an wasserunlöslichen Säuren auch nur verhältnismäßig wenig unterscheidet. Daß der unangegriffene Rückstand noch ziemlich beträchtlich ist, ist auf den hohen Aschengehalt von 36 % des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Bei der Veraschung liefert er noch 10 % flüchtige Anteile. Nach $3^1/_2$stündiger Oxydation scheint im ubrigen ein gegenüber Oxydationswirkung schon recht stabiler Zustand der bis dahin entstandenen Oxydationsprodukte erreicht zu sein, denn beim Vergleiche der Ausbeuten an Endprodukten sind zwischen den Versuchen von $3^1/_2$- und 7stündiger Dauer überhaupt kaum wesentliche Unterschiede erkennbar. Man findet ein ahnliches Bild wie beim Torf, fast kann man sagen, daß er noch etwas leichter angegriffen wird als letzterer; doch ist zu berücksichtigen, daß infolge des hohen Aschegehaltes des Faulschlammes in der angewandten Menge nur etwa $^2/_3$ an organischer Substanz im Vergleich zum Torf vorhanden sind.

Betrachten wir dann noch kurz die Versuche mit Ölschiefer, so findet man, daß bei allen der Abbau sehr weit fortgeschritten ist. Doch mussen wir berücksichtigen, daß die Menge der organischen Substanz im Ausgangsmaterial verhältnismäßig gering ist. Der Aschegehalt des württembergischen Ölschiefers betragt 74 %, so daß die Menge organischer Substanz in 350 g trockenem Ausgangsmaterial nur 81 g betragen hat.

Der Aschegehalt bei den Torfproben beträgt zum Beispiel rund 2 %. Es ist also beim Torf mit 170 g organischer Substanz gearbeitet worden, beim Ölschiefer mit 80 g. Umgerechnet auf gleiche Menge organischer Substanz im Ausgangsmaterial, müßte man dann die gefundenen Ausbeuten an Endprodukten verdoppeln. Man kame dann beim Ölschiefer zu etwa den gleichen Resultaten wie beim Torf, so daß sich hiernach ergeben würde, daß jedenfalls der organische Anteil im Ölschiefer sich nicht durch schwere Oxydierbarkeit auszeichnet

Wahrscheinlicher aber ist folgende Anschauung Der organische Bestandteil des Ölschiefers dürfte vermutlich in der Hauptsache eine Art Bitumen sein, welche chemische Zusammensetzung es besitzt, ob es ahnlich wie das Braunkohlenbitumen aus freien und veresterten Säuren neben neutralen Stoffen besteht oder von ganz anderer Beschaffenheit ist, steht noch dahin. Die Substanz, die bei den Kohlen unter dem Begriff der huminsaureartigen Produkte zusammengefaßt wird und nach den neusten Untersuchungen

Tafel

Nr.	Substanz	Angewandt: Wasserhaltige Substanz g	Angewandt: Trockensubstanz g	Feuchtigkeitswasser	g Soda und ccm zugefügtes Wasser	Luftdurchgang l/St	Atm.	Temp. °C	Dauer St.
	Faulschlamm								
T_{12}	Faulschlammprobe d. Bergwerks- und Industrie-Ges Wasser-Geh.. 86,8 %; Asche 36	1277	175	1102	in 498 ccm wäss. Sodalsg. 212 g Soda	200	43/45	200	7
T_{11}	Wasser-Geh.. 85,3 %, Asche· 36	1190	175	1015	in 585 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	200	43/45	200	3½
	Sapropelkohle								
29_c	Kennelkohle Wasser-Geh · 1,2 %; Asche 18.6	354	350	4	in 1596 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	7
	Ölschiefer								
Sch_1	Württembergischer Ölschiefer Wasser-Geh. 1,9 %; Asche: 77,5	357	350	7	in 1593 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	7
Sch_3	Wasser-Geh 1,9 %; Asche. 77,5	357	350	7	in 1593 ccm wäss. Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	3½
Sch_2	Messeler Schiefer Wasser-Geh.· 7,4 %, Asche: 51	377	350	27	in 1573 ccm wäss Lösung 212 g Soda	400	43/45	200	7

(Franz Fischer und Schrader, Brennstoff-Chemie 2, 37 [1921]) auf das Lignin des ursprunglichen Pflanzenmaterials zuruckzufuhren ist, wird im Ölschiefer wenig oder überhaupt kaum vertreten sein. Und gerade diese Substanz dürfte unter Berücksichtigung der

4.

CO_2 gasförmig	CO_2-Zahl	Urlösung	Fester Rückstand		Sodalösung						
					Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren			
			Rückstand (1mal gewaschen)	Waschwasser	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkohol-unlöslich	Ausgeäthert	Alkohol-extrakt I	Alkohol-extrakt II	Aschegehalt d. extrah. Rückstandes
		ccm	g	g	g	g	g	g	g	g	%
St. 1—1½ 9 % „ 2½: 4 % „ 3—7· 2 %	15	1480	81	15	2	1,5	0,4	9	25	16	98,5
St. 1—2: 8 % „ 2½: 5 % „ 3½: 3 %	15,5	1380	78	23	7	5	2	6	24	13	97,6
n. ½ St. 2,5 %, von da ab durchgängig 5—6 %	7	1350	208	33	65	34	31	13	8	30	97,9
St. 1—4. 2—3 % „ 5½. 1 %	12,5	1400	295	12	1	1	0	9	6	9	—
bis St. 3½ 3—4 %	11,5	1470	299	14	5	4	1	7	12	11	—
St. 1—3: 6—8 % „ 5½ 2,6 % „ 6½: 1,6 %	9,5	1150	237	23	6	5,8	0,4	11	19	23	96,9

Schwerangreifbarkeit des Bitumens der Bestandteil der Kohlen sein, der anfangs den hohen CO_2-Gehalt in den abziehenden Gasen liefert, solange bis anscheinend Seitenketten aboxydiert sind und schwerer angreifbare Kerne zurückbleiben. Voraussetzung fur diese An-

schauung ist allerdings die Annahme, daß sich das Ölschieferbitumen gegenüber der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs etwa ähnlich verhält wie das Kohlenbitumen.

Schlußbetrachtung.

Betrachtet man noch die erhaltenen Ergebnisse von einem zusammenfassenden Gesichtspunkte aus, so fällt zunächst auf, daß mit Ausnahme der Kennelkohle und des Ölschiefers alle in dieser Versuchsreihe angewandten Ausgangsmaterialien durch Sauerstoff leicht angreifbare Anteile oder Ketten besitzen, die rasch bis zu CO_2 aboxydiert werden, während dann widerstandsfähige Komplexe zurückbleiben, die nur langsam der weiteren Oxydation unterliegen. Das kann man aus dem anfanglich hohen CO_2-Betrag im abziehenden Gas und dem damit verbundenen höheren Sauerstoffverbrauch sicherlich schließen. Ersterer beträgt anfangs 8—10 % und geht dann nicht etwa ganz allmählich, sondern in verhältnismäßig kurzer Zeit auf 2—3 % und darunter zurück, um sich dann, wie wir ja auch aus früheren Versuchen wissen, längere Zeit auf dieser Höhe zu halten und nur langsam weiter zu vermindern. Es seien als Beispiel der früher ausgeführte Druckoxydationsversuch mit Unionbriketts von 9stündiger Dauer herangezogen. Fast 5 Stunden lang beträgt der CO_2-Betrag im abziehenden Gas 8—9 %, nach der 6. Stunde ist er auf 3,6 % zurückgegangen und hält sich dann in den weiteren 3 Stunden auf 3—3,6 %.

Wenn bei Untersuchung des Ölschiefers auch schon bei Beginn der CO_2-Gehalt niedrig gewesen ist und etwa 2—3 % betragen hat, so könnte dies darauf zurückzuführen sein, daß er zu rund 75 % aus mineralischen Substanzen besteht.

Alle druckoxydierten Humuskohlen und Sapropelite liefern als Endprodukte wasserunlösliche Säuren mit alkoholunlöslichen und alkohollöslichen Anteilen, sie geben also alle huminsäureartige und harzartige Stoffe. Wenn sie beim Ölschiefer nur gering sind, so liegt dies daran, daß eben hier infolge der geringen Menge organischer Substanz der Abbau der wasserunlöslichen Sauren schon sehr weit gediehen ist. Es ist aber natürlich auch denkbar, daß der Grund in einer anderen Zusammensetzung des Bitumens des Ölschiefers zu suchen ist. Zweifellos ist letzteres als ein festes Produkt anzusprechen[1]) und nicht etwa die Vorstellung richtig,

[1]) Dieses Buch S. 74

18. Über den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf die Druckoxydation der Braunkohle.

Von

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider.**

Wir hatten unsere Versuche über die Druckoxydation[1]) begonnen unter Verwendung von Produkten aus der Braunkohle (Braunkohlenteeröl, Paraffin, Montanwachs). Es waren zunächst von uns und dann von Franz Fischer und Hans Schrader[2]) unter anderem die Druckoxydation auf das Gebiet der Brennstoffe selbst ausgedehnt und die Ergebnisse bei 3stündiger Druckoxydation ermittelt worden. Im folgenden haben wir dann weitere Versuche mitgeteilt, die ähnlich wie unsere Untersuchungen früher beim Paraffin, wenn auch nicht in derart eingehender Weise wie dort, den Einfluß der Versuchsbedingungen bei der Druckoxydation der Braunkohle, wobei als Ausgangsmaterial rheinische Braunkohlenbriketts angewandt wurden, feststellen sollten, um für weitere Untersuchungen als Grundlagen zu dienen.

Wir prüften vor allem diejenigen Versuchsbedingungen, die auf Grund unserer Erfahrungen beim Paraffin den Verlauf der Druckoxydation am stärksten beeinflußten, nämlich den Einfluß der Dauer, der Temperatur und den Einfluß des Eisens als Katalysator, das sich ja von allen nach dieser Richtung geprüften Substanzen ebenso wie Mangan und Kupfer als wirksam erwiesen hatte und zwar in gleichem Maße wie die beiden letzteren. Weiterhin wurden Versuche angeschlossen, bei denen an Stelle von Soda Natronlauge und dann unter Berücksichtigung mehr technischer Gesichtspunkte Kalkstein und Kalkmilch als Basen angewandt wurden.

Der erste Normal-Versuch wurde so ausgeführt, daß je 400 g staubfein pulverisierte rheinische Unionbriketts (= 350 g Trockensubstanz) in Gegenwart von 1600 ccm 2,5 n. Sodalösung und 400 l

[1]) Abh Kohle 4, 143 u. f. (1919)
[2]) Abh Kohle 4, 342 (1919)

Luftdurchgang in der Stunde bei 43—45 Atm. Druck [Blasautoklav Modell 4a][1]) oxydiert wurden; wie beim Paraffin wurde dann in den weiteren Versuchen jeweils von den Versuchsbedingungen ein Faktor geändert.

I. Aufarbeitungsverfahren.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse auf bestimmte Endprodukte erfolgte, um auch Vergleiche mit den früheren Versuchen zu ermöglichen, in ähnlicher Weise, wie dort angegeben[2]). Das Aufarbeitungsschema ist im folgenden übersichtlich angeführt.

Es ist fast das gleiche, wie es zuerst von uns, dann bei der Druckoxydation der Brennstoffe[3]) von Franz Fischer und Hans Schrader angewandt wurde. Abweichend von diesem Aufarbeitungsverfahren wurde jedoch die alkalische Lösung nicht für sich ausgeäthert, da, wie sich ja schon früher gezeigt hatte, nur sehr geringe Mengen neutraler wasserlöslicher, ausätherbarer Produkte vorhanden waren, sondern diese geringen Mengen wurden gleichzeitig mit den Säuren ausgeäthert. Weiter fanden wir im Laufe der Versuche, daß bei der Gewinnung des Alkoholextraktes I[4]) der ungelöst gebliebene Salzrückstand nach dem Ansäuern und Eindampfen zur Trockne beim Auskochen mit Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen organischer Säuren an dieses Lösungsmittel abgab. Diese Bestimmung fehlte daher zunächst bei einigen der ersten Versuche. Ferner wurde das Waschwasser der wasserunlöslichen Huminsäuren nur bei einigen Versuchen noch auf alkohollösliche Substanzen und alkoholunlöslichen Rückstand wie früher aufgearbeitet. Wir fügten später (von Versuch K ab) dieses Waschwasser zur sauren Hauptlösung hinzu und arbeiteten es gemeinsam mit dieser auf In dem Schema sind die Endprodukte, die sich in den einzelnen Tafeln wiederfinden, fett gedruckt. Die nicht durchgängig ausgeführten Bestimmungen sind dort eingerahmt.

Was die Genauigkeit der angegebenen Zahlenwerte anbetrifft, so sind am genauesten die Werte für den unangegriffenen Kohlerückstand, für die wasserunlöslichen Säuren, sowie für die alkohollöslichen und -unlöslichen Anteile der letzteren Bei Gewinnung der ausätherbaren wasserlöslichen Säuren muß man mit geringen

[1]) Abh Kohle 4, 22 (1919)

[2]) S 138

[3]) Abh Kohle 4, 347 (1919)

[4]) Über die Bezeichnung Alkoholextrakt I und II vergl Schema S 138 u 162

Arbeitsschema

Reaktionsprodukt zentrifugiert und abgesaugt

- Sodalösung (gemessen), 800 ccm mit 175 ccm 5 n. Salzsäure angesäuert, zentrifugiert und abgesaugt
  - Saure Lösung 4 mal mit 150 ccm Äther ausgeäthert
    - **Saure Lösung** mit Soda neutralisiert (Soda im Überschuß), zur Trockne eingedampft, aliquoter Teil des Trockenrückstandes, 20 g, 4mal mit 96 %igem Alkohohl ausgekocht
      - **Rückstand** mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft, mit 96 %igem Alkohol wiederholt ausgekocht
        - Salzrückstand verascht
        - **Alkoholextrakt II** (Säuren) zur Trockne gedampft
      - **Alkoholextrakt I** zur Trockne gedampft
    - **Ätherauszug**
  - Niederschlag mit 200 ccm Wasser heiß gewaschen, zentrifugiert oder abgesaugt
    - Rückstand bei 105° getrocknet, aliquoter Teil (etwa 2 g) wiederholt mit 96 %igem Alkohol ausgekocht
      - **Rückstand** bei 105° getrocknet u. gewogen
      - **Alkohollösung** zur Trockne gedampft
    - Waschwasser zur Trockne gedampft
      - mit 96 %igem Alkohol extrahiert
        - Alkoholextrakt
- Ungelöster Rückstand mit 500 ccm Wasser ausgekocht, zentrifugiert oder abgesaugt
  - 5—10 g des Rückstandes 4mal mit 50 ccm Wasser ausgekocht
    - **Reinrückstand** bei 105° getrocknet
    - **Waschwasser** zur Trockne gedampft
  - **Waschwasser** zur Trockne eingedampft

Verlusten von leicht flüchtigen Säuren beim Verjagen des Äthers rechnen. Wir haben so gearbeitet, daß zunächst die Hauptmenge des Äthers auf dem schwach erwärmten (etwa 60°) Wasserbade abgedampft wurde und man dann den Ätherrest durch 5 Minuten langes Evakuieren entfernte. In dieser gleichen Weise aufgearbeitet, ergeben wenigstens die Versuche unter sich vergleichbare Werte. Einen geringeren Anspruch auf Genauigkeit haben die Werte für den Alkoholextrakt I und II einmal, weil infolge mehrfacher Verwendung von aliquoten Teilen der Umrechnungsfaktor ein sehr hoher wird und gleichzeitig damit auch die Fehlergrenzen größer werden, und weiter, weil beim Auskochen mit 96 %igem Alkohol auch Kochsalz mit in Lösung geht[1]. Wir haben daher die Alkoholextrakte zunächst bis auf etwa 15 ccm eingedampft, dann von dem ausgefallenen Kochsalz abfiltriert und nun das Filtrat vollkommen zur Trockne eingedampft. Nach diesem Arbeitsverfahren sind dann die Feststellungen der Menge an Endprodukten in den einzelnen Tafeln ermittelt.

II. Einfluß der Dauer bei 200° und 175° Versuche

a) Versuche bei 200°.

Wenn natürlich auch vorauszusehen war, daß die Oxydation um so weitgehender sein würde, je länger man das Ausgangsmaterial der Einwirkung der Luft aussetzte, so war es doch notwendig zu verfolgen, in welcher Weise die verschiedene Dauer der Oxydation die Ausbeute an den einzelnen Endprodukten beeinflußte.

Aus Tafel 1 geht zunächst hervor, daß bei 1½stündiger Dauer die Menge des nicht angegriffenen oder besser des noch alkaliunlöslichen Rückstandes recht beträchtlich ist, nämlich fast die Hälfte der angewandten Braunkohle (auf 350 g bei 105° getrocknete Substanz berechnet) beträgt. Die Mengen der ausgefällten wasserunlöslichen Säuren sind gleichfalls recht groß, und zwar bestehen diese zu etwa ¾ aus alkoholunlöslichen und zu ¼ aus alkohollöslichen Produkten. Es treten also letztere auch schon bei kurzer Versuchsdauer auf. Die Menge der wasserlöslichen Produkte ist nicht allzu hoch; besonders fällt die noch geringe Ausbeute (1 g) an ätherlöslichen Säuren auf. Andererseits ist trotz der kurzen Dauer der Druckoxydation bei 200° die Menge des zur Kohlensäure oxydierten Kohlenstoffs doch schon recht beträchtlich. Da das angewandte

[1] So lösen z. B. 50 ccm 96 %iger Alkohol beim Kochen etwa 0,117 g Kochsalz

Tafel

Nr	Atm.	t °C	D. St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Zurückerhaltene Reaktionsflüssigkeit g	CO_2-Zahl	C als CO_2 und Bikarbonat g
K_7	43/45	200	$1^1/_2$	8—9	7	2075	12,3	31
K_6	43/45	200	3	8—9	8	2100	12,8	58
K_8	43/45	200	6	Stunde 1—5 8—9 n. $5^1/_2$ Stunden. 6	40	1993	5,6	108
K_8	43/45	200	9	Stunde 1—5 8—9 n. 6 Stunden 3,5 Stunde 6—9 3	80	1963	6,7	115

Für einen 15stündigen Versuch wurde etwa die Hälfte (900 ccm) der bei K_8 er- mit einem Luftdurchgang von 200 l/St. oxydiert

K_{8a}	43/45	200	15	bis Stunde $5^1/_2$ vergl. K_8 Stunde 6—9. 3 Stunde 9—15 $1^1/_2$—$^1/_2$	nicht bestimmt	800 ccm viel Proben entnommen	Anfangslsg 5,6 Endlsg 8,7	—

Ausgangsmaterial etwa 230 g C enthält, so würden selbst bei $1^1/_2$stündiger Dauer mithin schon fast 14 % des vorhandenen Kohlenstoffs zu CO_2 oxydiert worden sein.

Die Ausdehnung des Versuches auf die doppelte Zeit (drei Stunden) verdoppelt auch die Menge des zu Kohlensäure verbrannten Kohlenstoffs (bei $1^1/_2$ Std. 31 g, bei 3 Std. 58 g), und wir sehen, daß dies zunächst in der gleichen Weise weitergeht, denn beim 6stündigen Versuch beträgt diese 108 g. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Gasanalyse, die zeigt, daß zunächst durchschnittlich 8—9 % CO_2 im abziehenden Gas enthalten sind und deren Menge nach der 6. Stunde unter 4 % fallt. Bei Durchführung des 9stündigen Versuches bestätigt es sich dann, daß etwa von der 6. Stunde an die Menge der Kohlensaure

1[1]).

Fester Rückstand		Sodalösung						
		Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren			
Alkaliunlöslicher Rückstand	Im Waschwasser des Rückstands	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkoholunlöslich	Ausgeäthert	Alkoholextrakt I	Alkoholextrakt II (Säuren)	Aschegeh. des Salzrückstand.
g	g	g	g	g	g	g	g	
161	51	53,2	14	38	1	12	6	nicht bestimmt
51	52	120	51	66	5	10	13	
17	25	50	50	0	35	13	34	
22	8	13	10	2	85	20	30	

haltenen alkalischen Lösung noch weitere 9 Stunden entsprechend der verringerten Menge

—	—	0	0	0	15[2])	25[2])	51[2])	98,8

im abziehenden Gase rasch sinkt und auf etwa 2—3% zurückgeht, so daß sich auch die Menge des verbrannten Kohlenstoffs bedeutend vermindert. Wir finden diesen starken, ganz deutlichen Abfall auch bei anderen Brennstoffen wieder, wie später mitgeteilt werden wird.

Beim 3-, 6- und 9stündigen Versuch ist die Menge des alkaliunlöslichen Rückstandes nur noch verhältnismäßig gering, so daß die Unterschiede (51, 17, 22 g alkaliunlöslicher Rückstand)

[1]) In den Tafelüberschriften bedeuten Nr die Versuchsnummer unseres Laboratoriumbuches, Atm den Gesamtdruck im Apparat in Atmosphären, D die Versuchsdauer in Stunden, V die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage, t die Versuchstemperatur, Fl die wässrige Flüssigkeit in ccm, L. den Luftdurchgang in Liter je Stunde

[2]) Diese Werte sind umgerechnet auf die ursprunglich erhaltene Gesamtlosung.

nicht mehr groß sind, wenn man berücksichtigt, daß wir von 350 g trockenem Ausgangsmaterial ausgegangen sind.

Recht charakteristisch prägt sich nun der Einfluß der Dauer der Druckoxydation in der Menge der gewonnenen wasserunlöslichen Säuren aus. Von 120 g beim 3stündigen Versuch gehen sie auf die Hälfte beim 6stündigen Versuch und schließlich auf 13 g beim 9stündigen Versuch zurück. Bei weiterer Oxydation (15 Stunden) verschwinden sie dann völlig. Den $1^1/_2$stündigen Versuch kann man hierbei nicht zum Vergleich heranziehen, da die Menge des unangegriffenen Rückstandes noch zu groß und es aus anderen Versuchen[1]) bekannt ist, daß bei genügend langer Einwirkung von Sodalösung auf Braunkohle bei höherer Temperatur diese auch ohne Oxydation zum weitaus größten Teile alkalilöslich wird und aus dieser Lösung durch Ansäuern die wasserunlöslichen Huminsäuren ausfallen. Wir würden also nach 3stündiger Einwirkung von Sodalösung bei 200° ohne Oxydationswirkung auch bei K_7 zu größeren Mengen wasserunlöslicher Säuren gelangen. Bei K_6, K_8 und K_9 sind nun die Mengen der unangegriffenen Rückstände nicht mehr zu verschieden voneinander, so daß eine Bildung von wasserunlöslichen Säuren nur durch Einwirkung der Sodalösung auf die Kohle keine Rolle mehr spielt.

Die wasserunlöslichen Säuren werden, wie erwähnt, durch Behandlung mit Alkohol in alkohollösliche und alkoholunlösliche Säuren getrennt. Den Fall, daß die wasserunlöslichen Säuren überhaupt keine alkohollöslichen Anteile enthalten, finden wir bei den vier angegebenen Versuchen nicht. Auch beim $1^1/_2$-stündigen Versuch treten sie schon in einer Menge von 25%, bezogen auf die gesamten wasserunlöslichen Säuren, auf. Bei längerer Oxydationsdauer verschiebt sich dann das Bild so, daß beim 3stündigen Versuch die Menge an beiden Bestandteilen nicht mehr sehr verschieden voneinander ist, daß beim 6stündigen Versuch dagegen praktisch nur noch die alkohollöslichen Säuren vorhanden sind, die dann ihrerseits bei weiterer Oxydation mehr und mehr verschwinden. Für den Verlauf der Oxydation dieser wasserunlöslichen Säuren wären zwei Fälle denkbar. Entweder es entstehen bei der Oxydation der Braunkohle unabhängig voneinander auf Grund verschiedener Bestandteile der Braunkohle alkohollösliche und alkoholunlösliche Harz- und Huminsäuren, die dann mehr oder

[1]) Dieser Band, Arbeit Nr. 34.

weniger rasch aboxydiert werden zu Gasen und wasserlöslichen Produkten, oder aber durch die Oxydation gehen zunächst die alkoholunlöslichen Säuren in alkohollösliche Säuren über, die dann ihrerseits der weiteren Oxydation unterliegen. Auf Grund der vorläufigen Ergebnisse bei diesen vier genannten Versuchen kann man sich hierüber noch nicht äußern. Die Herstellung von Huminsäuren aus der Kohle, die Bestimmung resp. die Entfernung der alkohollöslichen Anteile und die Druckoxydation der alkoholunlöslichen Bestandteile würden dann ergeben, ob hierbei alkohollösliche Produkte neu entstehen. Wir neigen zu der Ansicht, daß ein Übergang der einen Art von Säuren in die andere stattfindet, wenigstens zum größeren Teile. Und wenn bei K_8 trotz des Verschwindens des alkoholunlöslichen Anteiles die alkohollöslichen Teile genau so wie bei K_6 auf 50 g stehen geblieben sind, so würde das darauf hindeuten, daß mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Huminsäuren (alkoholunlöslich) zu den Harzsäuren (alkohollöslich)[1], letztere zu wasserlöslichen und gasförmigen Produkten abgebaut werden.

Wir sehen, daß nach der 6. Stunde der ziemlich plötzliche Abfall der CO_2-Menge in den abziehenden Gasen eintritt. Man kann diese Erscheinung eigentlich nur in Verbindung bringen mit dem Verschwinden der alkoholunlöslichen Säuren, der Huminsäuren, und man müßte hiernach, soweit man aus dem bisherigen Versuche Schlusse ziehen kann, annehmen, daß reichlich Kohlensäure entsteht, solange noch alkoholunlösliche Huminsäuren vorhanden sind.

Die wasserlöslichen ausätherbaren Sauren sind anscheinend als Oxydationsprodukte der wasserunlöslichen Säuren anzusehen, denn, während ihre Menge bei K_6 nur 5 g ausmacht, ist sie beim 6- und 9stündigen Versuch auf 35 g angestiegen.

Zusammengefaßt haben diese Versuche gezeigt, daß bei 200° und unter den sonst genannten Bedingungen nach 3 Stunden Dauer die Braunkohle fast völlig in alkalilösliche Produkte übergeführt ist, daß nach 6stundiger Dauer unter gleichzeitigem Fallen der Menge an Kohlensäure in den abziehenden Gasen von 8—9% auf etwa 3% die alkoholunlöslichen Anteile der Harz- und Huminsauren verschwunden sind, wobei gleichzeitig sich die Menge wasserlöslicher Säuren erhöht hat.

[1]) Es sei hier die Bezeichnung Huminsäuren für die alkoholunlöslichen, Harzsäuren für die alkohollöslichen Säuren gebraucht, obgleich ja auch ein Teil der Huminsäuren alkohollöslich ist.

Tafel

Nr.	Atm	t °C	D St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Zurückerhaltene Reaktionsflüssigkeit g	CO_2-Zahl	C als CO_2 und Bikarbonat g
K_9	38/40	175	9	Stunden 1—5. 5—6 „ 6—9· 8	24	2032	8,5	90
K_{10}	38/40	175	15	„ 1—7. 5 „ 8 3,5 „ 9—12 2 „ 12—15 1	45	1928	4,1	110
K_{10a} [1])	38/40	175	24	„ 16—20. 1 im weiteren 0,5—0,2	—	—	6	120

Es wurden ferner die Ergebnisse bei 15stundiger Oxydation bei 200° festgestellt und zu diesem Zwecke die Hälfte der gesamten bei K_8 (6stündigem Versuch) erhaltenen sodaalkalischen Lösung (ursprüngliche Lösung) noch weitere 9 Stunden oxydiert. Da nur die halbe Menge für die weitere Oxydation benutzt wurde, so wurde auch der Luftdurchgang von 400 l/St. auf 200 l/St. herabgesetzt. Nach 12stündiger Gesamtdauer lieferte eine Probe beim Ansäuern nur noch ganz geringe Mengen wasserunlöslicher Säuren. Um diese noch völlig zu enfernen und gleichzeitig auch über die Möglichkeit weiterer Aufhellung Auskunft zu erhalten, wurde noch 3 Stunden oxydiert und das nach 15stündiger Gesamtoxydation erhaltene Endprodukt aufgearbeitet.

Die zurückerhaltene sodaalkalische Lösung war zwar noch braungefärbt, aber im Vergleiche zu dem 9stündigen Versuche ganz bedeutend heller geworden. Wasserunlösliche Säuren waren überhaupt nicht mehr vorhanden (vergl Tafel 1). Die Menge der ausätherbaren wasserlöslichen Säuren war zuruckgegangen, dagegen hatte sich der Betrag an Alkohoholextrakt II erhöht.

b) Versuch bei 175°.

Da die Menge der gebildeten Kohlensäure bei einer Arbeitstemperatur von 200° doch recht beträchtlich war und somit je nach

[1]) Es wurden angewandt die Hälfte der Urlosung von K_{10} und diese bei 200 l/St Luftdurchgang weitere 9 Stunden oxydiert, die angegebenen Werte sind auf die ursprungliche Lösung berechnet

2

Fester Rückstand		Sodalösung					
		Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren		
Unangegriffener Rückstand	Im Waschwasser des Rückstands	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkoholunlöslich	Ausgeäthert	Alkoholextrakt I	Alkoholextrakt II (Säuren)
g	g	g	g	g	g	g	g
104	16	9,6	9,6	—	21	10	25
34	9	15	11	8	27	23	31
—	—	4	4	0	21	16	75

den Versuchsbedingungen (vor allem Dauer) ein größerer oder kleinerer Teil der Kohle zu wertlosem Gase abgebaut wurde, so wurden im Anschluß hieran noch verschiedene Versuche bei 175° ausgeführt. Der CO_2-Gehalt der abziehenden Gase liegt in den ersten 4 Stunden zwischen 5 und 6%, gegen 8—9% beim Versuch bei 200°, von da ab fällt er auf 2—3%, aber, wie aus der Tafel 2 ersichtlich, die Menge des unangegriffenen Rückstandes ist nach 9 Stunden Dauer noch recht hoch (104 g) gegenüber dem Versuche bei 200° (22 g). Die Menge Kohlensäure ist zwar geringer, dafür ist aber auch noch reichlich unangegriffene Kohle vorhanden. Nach 15 Stunden ist etwa der Wert erreicht, der bei 200° schon nach ungefähr 4—5 Stunden erreicht wird. Unter den Ergebnissen der Aufarbeitung fällt ganz besonders auf, daß bei allen Versuchen, die bei 175° durchgeführt sind, die Menge an wasserunlöslichen Säuren niemals so hohe Werte erreicht wie bei den Versuchen, die bei 200° durchgeführt sind; 15 g ist der höchste Betrag gegenüber 120 g im letzteren Falle. Auch da, wo zum Beispiel bei Versuch K_9 die Menge unangegriffener Kohle noch recht hoch ist, ist die Menge der vorhandenen wasserunlöslichen Säuren nur gering. Das kann kaum anders erklärt werden als so, daß letztere, wenn sie einmal entstanden sind, unter diesen Versuchsbedingungen, also bei 175°, schneller abgebaut werden, als die vorhandene Kohle angegriffen wird.

Die Menge der ätherlöslichen Säuren hält sich bei den drei Versuchen K_9, K_{10} und K_{10a} auf etwa gleicher Höhe. Ihre Oxy-

Tafel

Nr	Angew. Menge g	Atm.	t °C	D St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Zurück erhaltene Reaktionsflüssigkeit g	CO_2-Zahl	C als CO_2 und Bikarbonat g
K_4	400	35	150	3	1—2	10	2131	15	21
K_6	400	42/45	200	3	8	8	2100	12,8	58
K_2	400	50/58	225	3	Von Beginn bis Stunde 2½ 12—10 nach 3 Stunden 7	16	2058	8	73
K_5	400	60	250	3	15—12	2	2028	9,6	83

dation erfolgt anscheinend bei 175° nur langsam oder aber ihr Abbau wird durch fortgesetzt neu gebildete Sauren verwischt. Die Menge der entstandenen Säuren (Alkoholextrakt II) ist bei dem 24stündigen Versuch recht hoch.

Druckoxydationsversuche von Braunkohlen von langerer Dauer bei niedriger Temperatur bieten also, soweit man nach allem beurteilen kann, keinerlei besondere Vorteile, denn es gelingt nicht, hierdurch zu erreichen, daß eine der Körpergruppen, vor allem etwas weiter abgebaute Produkte, auf diese Weise in besonders günstiger Ausbeute gewonnen wird.

III. Einfluß der Temperatur.

Was die Ergebnisse der Versuche über den Einfluß der Temperatur bei der Druckoxydation der Braunkohle anbetrifft, so sind diese in der Tafel 3 zusammengestellt. Jeder Versuch dauerte 3 Stunden, die angewandten Temperaturen waren 150°, 200°, 225° und 250°.

Daß mit Erhöhung der Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen eine starkere Oxydation einsetzen würde, war ja zu erwarten. Es kommt dies recht deutlich zum Ausdruck schon in dem CO_2-Gehalt der abziehenden Gase. Er beträgt

bei 150°: rund 2%
„ 200°: „ 8%
„ 225°: „ 12—10%
„ 250°: „ 15—11%

8.

Fester Rückstand		Sodalösung						
		Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren			
Alkaliunlöslicher Rückstand	Im Waschwasser des Rückstands	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkoholunlöslich	Ausgeäthert	Alkoholextrakt I (Salze)	Alkoholextrakt II (Säuren)	Aschegeh. des Salzrückstand.
g	g	g	g	g	g	g	g	
160	105	68	19	48	2	9	nicht bestimmt	nicht bestimmt
54	58	120	51	66	5	10	13	
48	27	90	40	45	6	nicht bestimmt		
82	44	45	14	26	21	16	nicht bestimmt	

Bei 175° ist er, wie erwähnt, etwa 5—6%. Dementsprechend finden wir auch ansteigende Zahlenwerte in der Spalte „C als CO_2 und Bikarbonat".

Was den alkaliunlöslichen Rückstand anbetrifft, so ist dieser bei 3stündiger Oxydation bei 150° noch beträchtlich, bei den höheren Temperaturen ist seine Menge weit zurückgegangen. Beim Vergleiche der Ausbeuten bei Versuchstemperaturen von 200°, 225° und 250° läßt sich nur noch eine recht geringe Abnahme feststellen. Es ist also nach 3stundigem Druckoxydieren[1]) bei 200° in sodaalkalischer Lösung der Punkt erreicht, bei welchem im wesentlichen die gesamte Kohle in alkalilösliche Produkte übergeführt ist, soweit dies überhaupt möglich ist.

Für den Vergleich der Menge der wasserlöslichen Säuren dienen am besten die Versuche K_6, K_2 und K_5, weil hier das Gewicht des noch vorhandenen, nicht alkalilöslichen Rückstandes etwa das gleiche ist. Es ergibt sich, daß die Menge an wasserunlöslichen Säuren um so geringer ist, je höhere Temperaturen angewendet werden (120, 90, 45 g), und zwar zeigt sich, daß diese Abnahme in etwa gleicher Weise sowohl für die alkohollöslichen, als auch für die alkoholunlöslichen Säuren erfolgt.

[1]) Wieweit diese Überführung in alkalilösliche Produkte einmal auf die Einwirkung der Sodalösung, zum andern auf den Oxydationsvorgang zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben

Tafel

Nr	Angew. Menge g	Atm.	t °C	D. St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Zurück-erhaltene Reaktionsflüssigkeit g	CO_2-Zahl	C als CO_2 und Bikarbonat g
K_8	400 ohne Eisen	43/45	200	9	Stunde 1—5 8—9 n. 6 St. 3,5 St 6—9 3	30	1936	6,7	115
K_{16}	400 + 11 g Eisensulfat	43/45	200	9	n. $^1/_2$ St.· 8 St. $1^1/_2$—7. 5—6 „ 8—9 4—3	17	1977	4	109

IV. Einfluß von Eisen als Katalysator.

Der Versuch K_{16} (Tafel 4) wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie K_8 geführt, jedoch noch 5 % Eisen in Form von Eisensulfat zugefügt. Wie die Ergebnisse zeigen, konnte eine Beschleunigung des Verlaufes bei 200° nicht beobachtet werden, ebensowenig eine Beeinflussung nach einer bestimmten Richtung etwa derart, daß vielleicht das Verhältnis zwischen den Ausbeuten an wasserlöslichen und -unlöslichen Säuren ein günstigeres geworden wäre.

Wenn man die Ergebnisse überblickt, muß man fast zu dem Schluß kommen, daß der Zusatz von Eisen eher eine verzögernde Wirkung ausübt, da sämtliche Endwerte bei K_6 höher sind als die entsprechenden beim Versuch ohne Eisen. Auch der Zusatz einer größeren Menge von Eisen (10fache Menge) hat daran nichts Wesentliches geändert. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß Eisen überhaupt keinen katalytisch beschleunigenden Einfluß auf den Verlauf der Kohlenoxydation ausübt. Die Apparatur bestand ja aus Eisen, und so ist es möglich, daß schon der Einfluß des Apparatmaterials die katalytisch mögliche Höchstbeschleunigung bewirkt hat, so daß das noch hinzugefügte Eisen nicht mehr wirksam sein konnte. Versuche ähnlich wie beim Paraffin in einer Glasapparatur würden hierüber ohne weiteres Aufklärung bringen.

4.

Fester Rückstand		Sodalösung					
		Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren		
Unangegriffener Rückstand	Im Waschwasser des Rückstands	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkoholunloslich	Ausgeäthert	Alkoholextrakt I (Na-Salze)	Alkoholextrakt II (Säuren)
g	g	g	g	g	g	g	g
22	8	13	10	2	35	nicht bestimmt	
38	19	36	30	5	46	28	34

V. Einfluß der Verwendung verschiedener Basen.

a) Natronlauge. Tafel 5

Wenn man die Ergebnisse der beiden Versuche K_6 (Sodalösung) und K_{19} (Natronlauge) vergleicht, die unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt sind, nur mit dem Unterschiede, daß in letzterem Falle 2,5 n. Natronlauge an Stelle von 2,5 n Sodalösung benutzt ist, so ergibt sich, daß die Menge des unangegriffenen Ruckstandes beim Arbeiten in Gegenwart von Natronlauge etwas größer ist als bei Verwendung von Soda. Sieht man zunächst von einer Oxydationswirkung ab. so mußte man durch bloße Einwirkung der Natronlauge und Sodalösung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei der Druckerhitzung erwarten, daß im ersteren Falle die Menge an unlöslichem Ruckstand geringer ist als im letzteren, da nach unseren bisherigen Versuchen Natronlauge unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen starkeres Hydrolysierungsvermögen gegenuber Kohlen besitzt als Sodalösung Da bei den Ergebnissen gerade das Umgekehrte der Fall ist, so ist dies sicherlich auf die Einwirkung des vorhandenen Luftsauerstoffs zuruckzufuhren, und zwar wurde dann die Oxydation in Gegenwart von Sodalösung besser als in Gegenwart von Natronlauge verlaufen. Es erinnert dieses Ergebnis an die Versuche bei der Druckoxydation von Paraffin, wo ebenfalls bei Verwendung

Tafel

Nr.	Menge des Ausgangs-materials g	Atm	t °C	D. St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Zurück-erhaltene Reak-tions-flüssig-keit g	CO_2-Zahl	C als CO_2 und Bikarbonat g
K_{10}	400 1600 ccm 2,5 n. Natronlauge	48/45	200	8	n. 1/2 St.: 3 dann bis Ende: 5—6	5	2164	8	—
K_6	400 1600 ccm 2,5 n Sodalösung	48/45	200	8	8—9	8	2100	12,8	—

von Natronlauge die Oxydation langsamer verlaufen ist als in Gegenwart von Soda[1]). Im übrigen jedoch stimmen die Ausbeuten an Endprodukten in den Versuchen K_6 und K_{10} recht weitgehend überein, wie sich aus der Tabelle ergibt.

b) Kalkstein.

Es wurden verschiedene Versuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt, wobei an Stelle der teueren Soda zwecks Neutralisierung der entstehenden Säuren Kalkstein, der fein pulverisiert worden war, zugesetzt wurde.

1. Allgemeine Arbeitsweise.

Wir setzten die Versuche so an, daß 400 g Unionbriketts in Gegenwart einer $2^1/_2$ n. Suspension von Kalkstein in Wasser in üblicher Weise unter Druck oxydiert wurden. Nach Beendigung des Versuches wurde die gewöhnlich hellbraun gefärbte wassrige Lösung von dem schwarzen schlammigen Produkt, das die unangegriffene Kohle sowie noch ungelöste Ca-Salze nebst unverbrauchtem Kalkstein enthielt und sich von der Lösung sehr leicht trennen ließ, abgesaugt, der Rückstand wiederholt mit Wasser zur Entfernung aller wasserlöslichen Calciumsalze ausgekocht und alle Auszüge zur Trockne eingedampft und gewogen. Der mit Wasser ausgekochte Rückstand wurde ebenfalls bei 105° getrocknet.

[1]) Abh. Kohle 4, 62 (1919)

5.

Fester Rückstand		Sodalösung					
		Wasserunlösliche Säuren			Wasserlösliche Säuren		
Unangegriffener Rückstand	Im Waschwasser des Rückstands	Gesamtmenge	Alkohollöslich	Alkohol-unlöslich	Ausgeäthert	Alkohol-extrakt I	Alkohol-extrakt II (Säuren)
g	g	g	g	g	g	g	g
89	54	125	41	82	6	17	14
51	52	120	51	66	5	10	18

Nach Feststellung seines Gewichtes wurde ein aliquoter Teil in wenig Wasser aufgeschlämmt, in der Hitze mit Salzsäure angesäuert zur Zerlegung von Ca-Salzen (Ca-Humat) und Kalkstein, 1/4 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, hierauf heiß abgesaugt, der in Salzsäure unlösliche Rückstand nochmals zweimal mit 150 ccm Wasser aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade erhitzt, heiß abgesaugt, diese Operation wiederholt und hierauf der schließlich verbleibende Rückstand bei 105° getrocknet. Von diesem Rückstand, der ja die unangegriffene Kohle sowie die wasserunlöslichen Huminsäuren enthielt, kochten wir dann noch 10 g mit je 30 ccm Alkohol wiederholt aus, bis letzterer sich nur noch schwach gelblich färbte, um noch die Menge der alkohollöslichen Harz- und Huminsäuren zu bestimmen. Die saure Lösung wurde weiterhin in der üblichen Weise aufgearbeitet und zunächst 3—4 mal mit je 150 ccm Äther ausgeäthert, der Ätherauszug nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Filtrieren zur Trockne eingedampft. Die saure Lösung neutralisierten wir dann mit einer möglichst konzentrierten Sodalösung in der Hitze, wobei ein Überschuß von Soda ohne Nachteil für die weitere Verarbeitung war, saugten heiß vom ausgeschiedenen Calciumkarbonat ab und dampften nach zweimaligem Nachwaschen Hauptfiltrat und Waschwasser zur Trockne ein 10 g des erhaltenen Trockenrückstandes kochte man dann viermal mit je 40 ccm Alkohol aus und arbeitete im übrigen so, wie früher[1]) schon angegeben, indem außer den alkohollöslichen

[1]) Vgl S 161

Natriumsalzen (Alkoholextrakt I) nach dem Ansäuern des ungelösten Rückstandes und Eindampfen der sauren Lösung zur Trockne auch die noch mit heißem Alkohol löslichen Säuren (Alkoholextrakt II) bestimmt wurden.

Im Vergleich mit den früheren Versuchen wurde also nicht bestimmt die Menge des unangegriffenen Rückstandes und die der wasserunlöslichen Huminsauren, bestimmt wurden die in heißem Wasser löslichen Calciumsalze der entstandenen Säuren, ferner — soweit sie nicht unter die erstere Gruppe fielen — alle Säuren, die wasserlöslich waren, und von den wasserunlöslichen Sauren der alkohollösliche Anteil.

Allgemein kann zunächst zu diesen Versuchen gesagt werden, daß die Menge der Kohlensäure in den abziehenden Gasen in den ersten 6 Stunden der Oxydation ähnlich wie bei den früheren Versuchen in Gegenwart von Sodalösung rund 8% betragt und dann auf etwa 3% bei dem einen 9stündigen Versuch herabgeht. Wie aus der Tafel 6 hervorgeht, sind die Ca-Salze in heißem Wasser teilweise recht schwer löslich; denn man sieht, daß nach Abtrennen der ursprünglichen Lösung vom Niederschlag ein einmaliges Auskochen desselben mit Wasser und nochmaliges Nachwaschen bei weitem noch nicht genügt, um den größten Teil der in heißem Wasser überhaupt in Lösung zu bringenden Ca-

Tafel

Nr.	Angew Kohle g	Fl.	L	Atm	t °C	D St	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Gesamtreaktionsprodukt g	C als CO_2 u Bikarbonat g	Wasserunloslicher Rückstand g
K_{11}	400	Wasser. 1876 Kalkstein: 224 g	400	43/45	200	8	7—8	10	1840	46	437
K_{12}	400	desgl.	400	43/45	200	9	Stunde 1—5 7—8% Stunde 7—9 3%	32	1762	114	344

Salze zu isolieren. Durch wiederholtes Auskochen gewinnt man noch Ca-Salze in einer Menge, die mitunter den Betrag der zuerst gewonnenen erreicht. Es sind in der nebenstehenden Übersicht (Tafel 6) die einzelnen Ausbeuten an Kalksalzen von einigen willkürlich herausgegriffenen Versuchen zusammengestellt, so wie sie sich bei den wiederholten Auskochungen ergeben haben.

Tafel 6. Ca-Salze in Gramm erhalten aus

Nr	Urlösung	1. Auskochung	Waschwasser (kalt)	Auskochung 2	3	4	5	6	7
K_{11}	15		1,2	5	2	1	1		it bestimmt
		16,2				9,2			
K_{12}	24,5	5	2,5	5,5	4	3	2	1,7	
		32							
K_{13}	12	3,5	2,1						
		17,6							

Da bei diesen Versuchen in Gegenwart von Kalkstein ein großer Teil der gebildeten Säuren in Form ihrer wasserlöslichen Calciumsalze abgetrennt und bestimmt worden ist, so ist es ver-

7.

Wasserlösliche Ca-Salze g	Nach Entfernung der wasserlöslichen Ca-Salze: wasserlösliche Säuren: Ausätherbar g	Alkoholextrakt I (Na-Salze) g	Alkoholextrakt II (Säuren) g	Aschegehalt des Rückstandes %	wasserunlösliche Produkte: Harz- u. Huminsäuren, alkohollöslich g	alkoholunlöslich g
25	1	12	3	99,5	14	234
49	3	8	12	—	7	133

ständlich, daß wir dann unter den einzelnen Gruppen der wasserlöslichen Säuren nur verhältnismäßig geringe Ausbeuten gefunden haben.

Wir haben im folgenden in je zwei Versuchen den Einfluß der Dauer und den Einfluß der Temperatur auch bei Verwendung von Kalkstein geprüft und ferner mehrere Versuche durchgeführt, bei denen noch verschiedene Alkalisalze in geringer Menge wie Soda, Kochsalz, Natriumsulfat und Kaliumsulfat zugesetzt sind. Wie wir später sehen werden (vergleiche Tafel 8 u. 9), ist die Menge der wasserunlöslichen Säuren, soweit sie nicht alkohollöslich sind, und des alkaliunlöslichen Kohlerückstandes noch ziemlich hoch, und die letzteren Versuche haben die Feststellung bezweckt, ob nicht die Anwesenheit geringer Mengen Alkali in Form von Salzen einen günstigen Einfluß ausübt.

Tafel

Nr.	Angew Kohle g	Fl.	L	Atm.	t °C	D St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Gesamt-reaktionsprodukt g	C als CO_2 u. Bikarbonat g	Wasserunlöslicher Rückstand g
K_{11}	400	Wasser. 1876 Kalkstein 224 g	400	43/45	200	3	7—8	10	1840	46	437
K_{18}	400	desgl	400	60	250	3	9—10	5	1858	58,5	406

2. Einfluß der Dauer. Tafel 7.

Das Bild ist ähnlich wie beim Arbeiten in Gegenwart von Sodalösung. Ein direkter Vergleich ist ja infolge der ganz anderen Aufarbeitungsmethode, die vor allem auf die Feststellung der Gewinnung wasserlöslicher Ca-Salze hinzielt, nicht möglich, doch kann man aus dem CO_2-Gehalt der abziehenden Gase, sowie aus der Menge des zu CO_2 verbrannten Kohlenstoffs sehen, daß hiernach die Versuche mit Soda und Kalkstein keine großen Unterschiede aufweisen. Im übrigen ist in der dreifachen Zeit die Ausbeute an wasserlöslichen Ca-Salzen etwa doppelt so groß.

3. Einfluß der Temperatur. Tafel 8.

Bei einer Temperatursteigerung um 50° unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ist die Bildung von Kohlensäure etwas stärker und auch die Ausbeute an wasserlöslichen Ca-Salzen etwas höher.

4. Einfluß des Zusatzes von Alkalisalzen. Tafel 9.

Vergleicht man dann noch die Ergebnisse der Versuche, die in Gegenwart von Alkalisalzen als Zusätze ausgeführt sind, mit dem entsprechenden, aber ohne Zusatz durchgeführten Versuch K_{11}, so kann man zunächst sagen, daß die Menge des zu CO_2 verbrannten Kohlenstoffs bei allen Versuchen im wesentlichen die gleiche ist. Auch die übrigen Werte mit Ausnahme der löslichen Ca-Salze zeigen im allgemeinen das gleiche Bild. Eine Verschiedenheit scheint aus der Menge der wasserlöslichen Salze

8.

Wasser-losliche Ca-Salze	Nach Entfernung der wasserlöslichen Ca-Salze: wasserlösliche Säuren: Aus-ätherbar	Alkohol-Extrakt I (Na-Salze)	Alkohol-extrakt II (Säuren)	Aschegehalt des Rückstandes	wasserunlösliche Produkte Harz- u Huminsäuren, alkohollöslich	alkohol-unlöslich
g	g	g	g	%	g	g
25	1	12	3	99,5	14	234
33	0	3	4	nicht bestimmt	4	232

hervorzugehen, die bei dem Versuche ohne Zusatz 25 g, bei den mit Zusatzen 40 bis 50 g betragen. Doch müssen wir berucksichtigen, daß im letzteren Falle sich unter den wasserlöslichen Ca-Salzen auch die zugesetzten Salze befinden. Wird deren Menge abgezogen, so erhält man an Ausbeuten für wasserlösliche Ca-Salze etwa die gleichen Werte[1]) wie auch bei dem Versuche K_{11}, so daß das Endergebnis die Feststellung ist, daß der Zusatz der Alkalisalze keinen wesentlichen Einfluß auf die Druckoxydation in Gegenwart von Kalkstein ausübt.

[1]) Die Zahlen sind in der Tafel eingeklammert angegeben

Tafel

Nr	Angew. Kohle g	Fl.	L	Atm.	t °C	D St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Gesamt-reaktions-produkt g	C als CO_2 u. Bikarbonat g	Wasserunlöslicher Rückstand g
K_{11}	400	Wasser: 1376 Kalkstein. 224 g	400	43/45	200	3	7,8	10	1840	46	437
K_{14}	400	Wasser 1376 Kalkstein · 224 g Natrium-karbonat · 12 g	400	43/45	200	3	7	8	1810	43	451
K_{15}	400	Wasser: 1376 Kalkstein. 224 g Natrium-chlorid. 14 g	400	43/45	200	3	7—8	6	1869	46	443
K_{17}	400	Wasser: 1376 Kalkstein 224 g Natriumsulfat · 17 g	400	43/45	200	3	6—7	7	1871	41	469
K_{18}	400	Wasser · 1376 Kalkstein: 224 g Kaliumsulfat: 21 g	400	43/45	200	3	7	6	1883	45	462

c) Kalkmilch.

Bei diesem Versuche (Tafel 10) wurden als Base 112 g Calciumoxyd in 488 ccm Wasser zugegeben, so daß die Suspension etwa $2^1/_2$ n. war. Da das Hauptgewicht auf die Menge wasserlöslicher Ca-Salze gelegt wurde und gegenüber den Versuchen mit Kalkstein sich kein günstigeres Resultat ergab, so wurden nur noch ein Teil der anderen Bestimmungen ausgeführt und die Feststellung der Alkoholextrakte I und II weggelassen.

9.

Wasserlösliche Ca-Salze	Nach Entfernung der wasserlöslichen Ca-Salze					
	wasserlösliche Säuren				wasserunlösliche Produkte	
	Ausätherbar	Alkoholextrakt I (Na-Salze)	Alkoholextrakt II (Säuren)	Rückstand verascht	alkohollöslich	alkoholunlöslich
g	g	g	g	%	g	g
25	1	12	3	99,5	14	234
40 [28]	1	3,5	1,4	nicht bestimmt	18	227
46 [32]	0,1	2,3	1	desgl	18	236
46 [29]	0,5	8	3	desgl.	15	221
51 [30]	2	23	7	desgl	22	211

VI. Die Kohlenstoffbilanz für Versuch K_8.

Wir haben für den Versuch K_8, bei welchem rheinische Unionbriketts 6 Stunden bei 200° druckoxydiert worden waren und bei dem die Oxydation so weit fortgeschritten war, daß der unangegriffene Rückstand nur gering war und alkoholunlösliche Huminsäuren überhaupt nicht mehr vorhanden waren, die Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Zu diesem Zwecke wurden sowohl das Ausgangsmaterial als auch sämtliche erhaltenen Endprodukte der

Tafel

Nr.	Angew Kohle g	Fl	L	Atm.	t °C	D St.	CO_2 gasförmig Vol.-%	V ccm	Gesamtreaktionsprodukt g	C als CO_2 g	Wasserunlöslicher Rückstand g
K_{11}	400	Wasser: 1376 Kalkstein: 224 g	400	43/45	200	8	7—8	10	1840	46	437
K_{20}	400	112 g Calciumoxyd gelost zu 1600 ccm	400	43/45	200	8	5—6	6	2046	—	419

Elementaranalyse unterworfen, um aus diesen Resultaten sowie aus der Menge der in den abziehenden Gasen festgestellten und in Form von Bikarbonat gebundenen Kohlensäure zu berechnen, wieviel Kohlenstoff des Ausgangsmaterials in den erhaltenen Endprodukten wiedergewonnen und wieviel in Form von Kohlensäure entwichen war.

Das Ausgangsmaterial enthielt, bezogen auf bei 105° getrocknete Substanz, 65,75 % C.

Demnach enthielten die angewandten 400 g Kohle (Wassergehalt: 12,5 %) 230 g C. Dieser Kohlenstoff war nach Beendigung der Druckoxydation in folgender Weise unter den Endprodukten verteilt:

a) **Gas:** zu Kohlensäure oxydiert . . . . 108 g

b) **Wasserunlösliche Produkte:**

1. wasserunlösliche Säuren (50 g) . . . . . 32 g
2. unangegriffener Ruckstand (17 g) . . . 5 g

c) **Wasserlösliche Produkte:**

1. ausgeätherte Neutralprodukte (1,7 g) . . 1 g
2. ausätherbare Säuren (35 g) . . . . 17 g
3. alkohollösliche Na-Salze (Säuren I) (13 g) . 4 g
4. alkohollösliche Säuren II (35 g) . . . . . . 17 g
5. durch Analyse der Trockenrückstände aus den verschiedenen Waschwässern wurden noch ermittelt . . . . 17 g

Summe 201 g

10

Wasserlösliche Ca-Salze	Nach Entfernung der wasserlöslichen Ca-Salze						
	wasserlösliche Säuren				wasserunlösliche Produkte		
	Ausätherbar	Alkoholextrakt I (Na-Salze)	Alkoholextrakt II (Säuren)	Rückstand verascht	alkohollöslich	alkoholunlöslich
g	g	g	g	%	g	g
25	1	12	3	99,5	14	284
34	3	nicht bestimmt		—	24	nicht bestimmt

Es sind somit im ganzen wiedergefunden worden 87 % Kohlenstoff.

Von diesen 87 % sind allein 47 % [illegible] wasserunlöslichen Säuren enthalten, rund 17 % in den wasserlöslichen Anteilen und in den Waschwässern noch etwa 7 %.

Es fehlen noch 13 % Kohlenstoff, die noch nicht nachgewiesen sind.

Was letztere anbetrifft, so wäre es denkbar, daß in der Urlösung neutrale, in Wasser sehr leicht lösliche, nicht ausätherbare Produkte vorhanden sind. Diese würden allerdings beim Eindampfen der mit Soda neutralisierten ausgeätherten sauren Lösung, sofern sie flüchtig sind, entweichen; in Frage kämen z. B. niedrig siedende Alkohole und Aldehyde. Auch beim Eindampfen der Ätherlösungen, die beim Ausschütteln der sauren Urlösungen erhalten werden, gehen geringe Mengen von Ameisen- und Essigsäure verloren. Weiter könnten aber wohl nur geringe Mengen Essig- und Ameisensäure in Frage kommen, die beim Eindampfen der Waschwasser der wasserunlöslichen Sauren, soweit sie überhaupt die genannten Säuren enthielten, mit den Wasserdämpfen mit fortgegangen waren. In dem letzten Salzrückstand nach der zweiten Alkoholextraktion sind jedenfalls nur noch ganz geringe Mengen organischer Substanz vorhanden; er enthalt noch 1,2 % flüchtige Substanzen und diese würden, vom aliquoten Teil umgerechnet auf die Gesamtmenge, nur rund 5 g ausmachen. Andererseits muß man aber auch berücksichtigen, daß schließlich das Aufarbeitungs-

verfahren nicht quantitativ ist und auch hierin zum Teil wenigstens Fehlerquellen liegen, ebenso wie auch möglicherweise in der Bestimmung der Gesamtmenge an gebildeter Kohlensäure, denn die Messungen sind nur stündlich vorgenommen und die Berechnung des Kohlenstoffs in der gebildeten Kohlensäure auf Grund dieser Zahlen durchgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurde in vorliegender Arbeit der Einfluß der Dauer, der Temperatur und die Gegenwart eines bei der Druckoxydation von Paraffin als besonders geeignet erwiesenen Katalysators (Eisen) auf die Druckoxydation der Braunkohle (Rheinische Union-Briketts) geprüft. Es hat sich dabei gezeigt, daß anfangs bei allen diesen Versuchen der Kohlensäuregehalt im abziehenden Gase hoch ist und zwar 8—10%, daß dann nach einer bestimmten Zeit (etwa 5—6 Stunden) nicht etwa allmählich, sondern ziemlich plötzlich ein Abfall im Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase auf etwa 2—3% erfolgt, der dann bei der weiteren Druckoxydation nur noch langsam auf ungefähr 1—2% zurückgeht. Dieses Zurückgehen scheint in einem gewissen Zusammenhange zu stehen mit dem Verschwinden der wasser- und alkoholunlöslichen Huminsäuren. Was den Einfluß der Dauer anbetrifft, so findet eine um so weitgehendere Oxydation statt, je länger der Versuch läuft und zwar in der Weise, daß von den erhaltenen Endprodukten zunächst der alkaliunlösliche Anteil der Kohle bis auf wenige Prozente (in der Hauptsache Asche) verschwindet, daß dann die Menge der wasserunlöslichen und alkoholunlöslichen Säuren zurückgeht und diese Produkte auch verschwinden, und daß dann auch die alkohollöslichen Anteile allmählich weiter abgebaut werden, so daß man bei genügend langer Dauer es überhaupt nur noch mit wasserlöslichen Endprodukten zu tun hat. Deren Menge aber wächst nicht etwa, wie man denken könnte, in der gleichen Weise, wie die wasserunlöslichen Produkte allmählich verschwinden. In ungefähr der gleichen Weise, wie die wasserlöslichen Produkte entstehen, werden auch wieder durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes die wasserlöslichen Produkte anscheinend weitgehend abgebaut Die Annahme, daß vielleicht Druckoxydationsversuche von Braunkohlen bei niedriger Temperatur, aber bei entsprechend längerer Dauer nach irgend einer Richtung hin bezüglich der Ausbeute an Endprodukten

zu günstigeren Ausbeuten führen, hat sich als hinfällig erwiesen. Druckoxydationsversuche von Braunkohlen von längerer Dauer bei niedriger Temperatur führen, wenigstens wenn man so weit kommen will, daß der alkaliunlösliche Rückstand verschwindet, zu nicht viel anderen Ergebnissen als Druckoxydationsversuche von kurzer Dauer und hoher Temperatur. Die Anwendung von Eisen als Katalysator hat wenigstens bei der von uns angewandten Versuchsanordnung keine besonderen Vorteile geboten. Die Anwendung von Kalkstein als Base ist ohne weiteres möglich; naturlich muß dann die Aufarbeitung in etwas anderer Weise geschehen als bei den Versuchen mit Sodalösung. Er wäre besonders dann zu empfehlen, wenn es sich vor allem darum handelt, die entstandenen wasserlöslichen Calciumsalze zu gewinnen.

Die bei einem Versuche aufgestellte Kohlenstoffbilanz (6 Stunden Druckoxydation bei 200°) ergab, daß von dem ursprünglichen in der Kohle befindlichen Kohlenstoff zurückerhalten wurden:

Als Gas (Kohlensäure)	47%
im unangegriffenen Rückstand . . . . rund	2%
in den wasserunlöslichen Säuren (Harz- und Huminsäuren)	14%
in den wasserlöslichen Produkten . . . . rund	21%

Die fehlenden 13% sind einmal auf unvermeidliche Arbeitsverluste zurückzufuhren und dann wahrscheinlich auch mit auf die Bildung neutraler, in Wasser sehr leicht löslicher, flüchtiger, nicht ausatherbarer Produkte.

Mülheim-Ruhr, Mai 1920.

19. Über die ersten Versuche der Druckoxydation von Stein- und Braunkohlen.

Von

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider.**

Wir teilen in dieser Abhandlung die Ergebnisse von einigen älteren Versuchen über die Druckoxydation von Braun- und Steinkohlen nachträglich mit, die hier im Institut als erste Versuche auf dem Gebiete der Druckoxydation von Kohlen ausgeführt wurden. Dieselben sind im Anschluß an die Paraffindruckoxydation im Frühjahr 1919 durchgeführt worden und geben, obwohl sie in mancher Hinsicht inzwischen durch neuere Versuche überholt worden sind, doch in manchen Punkten wertvolle Aufschlüsse. Die Versuche sind damals von uns abgebrochen, da die begonnenen Versuche der Druckoxydation von Montanwachs uns voll in Anspruch nahmen, und sind dann von dem einen von uns (Fischer in Gemeinschaft mit Hans Schrader) wieder aufgenommen.

Wir verwendeten zwei verschiedene Braunkohlen, nämlich die Niederlausitzer Braunkohle (alkalilösliche Braunkohle), die bei der Druckextraktion rund 24% Extrakt A + B lieferte, im übrigen aber beim Behandeln mit Alkali in der Kälte bis auf rund 15% in Lösung ging, ferner eine Schwelkohle der Riebeckschen Montanwerke und von Steinkohlen eine Fettkohle der Zeche Osterfeld.

Die Druckoxydation der Kohlen wurde in Anlehnung an die Druckoxydation von Paraffin zunächst bei einer Temperatur von etwa 170° durchgeführt. Bei den Steinkohlen wurde die Temperatur jedoch sehr bald auf über 200° gesteigert, da die Reaktion bei 170° zu langsam verlief; die Analyse der abziehenden Gase ergab nämlich, daß bei der Steinkohle beim Arbeiten bei 170° Kohlensäure nicht vorhanden war und auch nur eine geringe Sauerstoffaufnahme stattgefunden hatte

I. Versuche mit Niederlausitzer Braunkohle (alkalilöslich).

Es wurden angewandt 200 g Niederlausitzer Kohle (Wassergehalt: 13%; sodaunlöslich: 25 g = 13% mit einem Aschegehalt von 69%). Diese Kohle wurde in einer 2,5 n. Sodalösung bei 35 Atm. Druck und 170° und bei einem Luftdurchgang von 200 l in der Stunde im Blasautoklaven oxydiert. Während der ersten 4 Stunden des Versuches betrug (ab 5 Minuten nach Erreichen der Temperatur) der Kohlensäuregehalt in den abziehenden Gasen 12% und fiel dann nach einer weiteren Stunde auf 7%, nach 3 Stunden auf 4%. Nach 4stündiger Oxydation war eine entnommene Probe von sehr dickflüssiger Beschaffenheit. Nachdem die Oxydation im ganzen 8 Stunden durchgeführt worden und vollkommen regelmäßig verlaufen war, fing jetzt die Flüssigkeit an, sehr stark zu schäumen, so daß nicht weiter gearbeitet werden konnte. Nach dem Abkühlen wurde daher das gesamte Reaktionsprodukt heiß von ungelösten Anteilen filtriert und das Filtrat in den Rührautoklaven gebracht und dort weiter unter Druck oxydiert, da auch ein Arbeiten mit der filtrierten Lösung im Blasautoklaven damals wenigstens nicht möglich war[1]). Während der nun folgenden 3-stündigen Oxydation im Rührautoklaven war der Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase durchschnittlich 1% und darunter. Ein Versuch, eine Aufhellung der Lösung ähnlich wie beim Paraffin durch Oxydation bei 160° zu erreichen, verlief bei einhalbstündiger Dauer ohne Erfolg und auch bei einstündigem Arbeiten bei 180° konnte kaum wesentliche Aufhellung erzielt werden. Bei dieser Druckoxydation im Rührautoklaven beobachtete man an den entnommenen Proben die Abscheidung fester Produkte (Salze) beim Erkalten der Lösung. Nach insgesamt 11stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt aus dem Autoklaven abgelassen. Die Lösung war braun und nicht schwarz wie bei Beginn. Es war also im Laufe des Versuches Aufhellung eingetreten.

Die Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in der Weise, daß die gesamte Flüssigkeit oder ein aliquoter Teil derselben angesäuert wurde und man die ausgefallenen ungelösten Produkte (Fett- und Huminsäuren) im Heißwassertrichter abfiltrierte. Beim Behandeln der ausgefällten Fett- und Huminsäuren mit Benzin vom Siedepunkt 60 bis 100°, wodurch die Fettsäuren abgetrennt

[1]) Inzwischen sind weitgehende Versuche über Druckoxydation von Braunkohlen im Blasautoklaven durchgeführt und auch diese experimentellen Schwierigkeiten, die bei unseren ersten Versuchen auftraten, abgestellt worden

werden sollten, ergab sich, daß von der Gesamtmenge 80% darin löslich waren. Die erhaltenen Produkte waren von gelber Farbe, in Soda vollständig löslich. Ihre Salze hatten gute Schaumkraft. Es handelt sich also um ziemlich reine Fettsäuren, die Menge der Huminsäuren nach dieser langdauernden Druckoxydation war nur noch gering. Die saure Lösung wurde dann wiederholt ausgeäthert und die wässerige Lösung nach Neutralisieren der Mineralsäure in essigsaurer Lösung heiß mit Calciumchlorid versetzt zur Gewinnung der unlöslichen Calciumsalze.

Auf diese Weise wurden aus den ursprünglich angewandten 174 g trockene Kohlesubstanz erhalten:

25 g Fett- und Huminsäuren,
14 g ätherlösliche Produkte,
31 g wasserunlösliche Calciumsalze (hieraus würden sich berechnen 22 g Oxalsäure).

Um über die Kohlenstoffbilanz Aufschluß zu erhalten, d. h. um ein klares Bild zu gewinnen, wieviel von dem ursprünglich in der Kohle vorhandenen Kohlenstoff in den erhaltenen Endprodukten wiedergefunden wurde und wieviel in der Form von Kohlensäure gasförmig weggegangen war, konnte auf Grund der Analysen folgende Aufstellung gemacht werden:

Die ursprüngliche Kohle enthielt 174 g Trockensubstanz mit 60% C, d. s. 108 g Kohlenstoff.

Die Menge des in Form von Kohlensäure gasförmig entwichenen Kohlenstoffs ließ sich ohne weiteres aus der Menge der abziehenden Gase, die stündlich abgelesen wurde und von der stündlich der Kohlensäuregehalt bestimmt worden war, leicht ermitteln.

Es sind zu CO_2 verbrannt	44 g Kohlenstoff
Es enthalten die wasserunlöslichen Säuren (15 g)	12 g „
Ätherextrakt (14 g)	9 g „
Oxalsäure	6 g „
Alkaliunlöslicher Rückstand	16 g „
	87 g Kohlenstoff

Man sieht zunächst, daß von dem ursprünglichen Kohlenstoff bei diesem Versuch 80,5% in den erhaltenen Endprodukten wiedergefunden wurden und daß fast die Hälfte des vorhandenen Kohlenstoffs bis zur Kohlensäure aboxydiert wurde[1]).

[1]) Es sei hierbei auf die Aufstellung der Kohlenstoffbilanz gelegentlich der Druckoxydation von Unionbriketts hingewiesen Dieses Buch S. 181

2. Versuche mit mitteldeutscher Schwelkohle.

Ein weiterer Versuch wurde dann mit mitteldeutscher Schwelkohle (Riebecksche Montanwerke) vorgenommen. Angewandt wurden 200 g Schwelkohle (Wassergehalt: 9,5 %). Auch hier wurde bei 170°, 35 Atm. Druck und bei einem Luftdurchgang von 200 l Luft in der Stunde in sodaalkalischer Lösung die Druckoxydation durchgeführt. Wie schon bei der Niederlausitzer Kohle gefunden, war anfangs der Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase rund 7—8 % und fiel dann auf etwa 2 %. Nach 12stündiger Oxydation im Blasautoklaven trat wieder das uns schon bekannte starke Schäumen auf, so daß der Versuch abgebrochen, der Autoklaveninhalt, wie bei der Niederlausitzer Kohle erwähnt, durch einen Heißwassertrichter filtriert und dann die Lösung noch 5 Stunden im Rührautoklaven weiter oxydiert wurde. Die Menge des ungelösten und abfiltrierten Produktes betrug 13 g. Nach Beendigung der Druckoxydation war die Kohlensäurezahl der Lösung, die für die ursprunglich angewandte 2,5 n. Sodalösung 26—28 beträgt, nur noch 4. Das hellbraun gefärbte Produkt zeigte nach dem Erkalten Ausscheidung von Salzen und wurde heiß von den schwarzen Absätzen filtriert. Bei der Aufarbeitung, die in ähnlicher Weise erfolgte, wie für die Niederlausitzer Kohle angegeben, wurden erhalten aus angewandten 162 g trockener Schwelkohle·

1.	alkaliunlösliche Produkte .	12,5 g
2.	wasserunlösliche Sauren . .	9 g
3	Atherextrakt	12 g

Über die allgemeinen Eigenschaften dieser isolierten Produkte sei nur gesagt, daß die wasserunlöslichen Säuren von dunkelbrauner Farbe waren, deren in heißem Benzin lösliche Anteile von hellgelbem Aussehen mit Soda klare Lösungen von guter Schaumkraft bildeten.

Der sodaunlösliche Rückstand enthielt noch 4,3 % in heißem Benzol lösliche bituminöse Anteile.

Wir haben bei diesen Versuchen die Aufarbeitung der gewonnenen Lösung auch noch in der Weise durchgeführt, daß ein aliquoter Teil direkt zur Trockne eingedampft wurde, um dann durch Auskochen mit Alkohol die fettsauren Salze in Lösung zu bringen In dem in Alkohol unlöslichen Anteile wurde dann noch die Menge der in essigsaurer Losung unlöslichen Kalksalze bestimmt.

Rechnet man die erhaltenen Ergebnisse vom aliquoten Teile um auf die Gesamtmenge, so wurde im ganzen folgendes erhalten:

Gewicht des erhaltenen Gesamttrockenrückstandes 140 g.

Durch Auskochen mit Alkohol wurden 30 g fettsaure Salze erhalten und dann im Rückstand 9,4 g Oxalsäure (berechnet aus der Menge der unlöslichen Ca-Salze in essigsaurer Lösung) nachgewiesen.

Der trockene Rückstand, mit Benzol ausgekocht, lieferte nur Spuren von benzollöslichen Anteilen.

3. Versuche mit Steinkohlen, Zeche Osterfeld, Flöz Albert.

Für diese Versuche wurde ausgegangen von 200 g der genannten Steinkohle, die in 800 ccm 2,5 n. Sodalösung bei 35 Atm. Druck oxydiert wurde. Wie bei der Braunkohle wurde auch hier zunächst als Versuchtemperatur 170° gewählt. Da die Analyse der abziehenden Gase jedoch ergab, daß die Menge der Kohlensäure praktisch gleich Null und die Menge an aufgenommenem Sauerstoff ebenfalls sehr gering war, also im Vergleich zu den Versuchen mit der Braunkohle die Einwirkung nur als eine außerst geringe anzusehen war, so wurde die Temperatur im Verlauf von etwa 2 Stunden auf 220° gesteigert. Es trat jetzt vorübergehend im abziehenden Gase ein sehr starker Gehalt an Kohlensäure auf, der aber dann sehr rasch auf 3—4% fiel und sich auf dieser Höhe während der ganzen Versuchsdauer hielt. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs (ausschließlich CO_2-Bildung) betrug etwa 4%. Nach rund 3stündiger Oxydation bei 170° und 2stündiger Oxydation zwischen 170 und 220° und ½stündiger Oxydation bei 220° war die Kohlensäurezahl der Lösung erst auf 24 herabgegangen. Nach weiterer 7stündiger Druckoxydation bei 220° war die Kohlensaurezahl 4. Die nach 7stündiger Druckoxydation entnommene Probe war noch stark gefärbt und roch nach Ammoniak. Beim Ansäuern der Probe fiel ein schwarzer Niederschlag (Huminsäuren) aus, der in Soda anscheinend kolloidal in Lösung ging.

Ein Versuch, jetzt die Oxydation bei niedriger Temperatur durchzuführen, ergab, daß bei 160° und auch bei 170° auf Grund der Ergebnisse der Gasanalyse die Oxydation im Gegensatz zur Braunkohle nur ganz gering war. Die CO_2-Zahl der Lösung hatte sich nicht geandert. Man filtrierte die sodaalkalische Lösung durch einen Heißwassertrichter, wusch den unlöslichen Rückstand gut

nach, fällte aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die wasserunlöslichen Säuren aus und ätherte das saure Filtrat aus.

Es wurden so erhalten aus 198 g trockener Kohlesubstanz:

1. alkaliunlöslicher Ruckstand . . . . . . 41 g
2. Harz- und Huminsauren . 31 u. 19,5 g = 50,5 „
3. Ätherextrakt . . . . 22 „

Zu den erhaltenen Endprodukten sei kurz noch folgendes gesagt:

Die Ätherextrakte waren beim ersten Ausäthern von dicksirupartiger Konsistenz. Die durch das zweite Ausäthern gewonnenen Produkte waren von fester Beschaffenheit; beide Extrakte lösten sich klar in Sodalösung. Die Harz- und Huminsauren wurden durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol in alkohollösliche und alkoholunlösliche Produkte zerlegt. Hierbei ergaben die aus der Hauptlösung erhaltenen Produkte rund 40 % alkohollösliche Anteile, die aus den Waschwässern gewonnenen Produkte etwa 23 %.

Bei diesem Versuche wurde weiterhin die saure ausgeätherte Lösung zusammen mit den sauren Waschwassern sodaalkalisch gemacht, zur Trockne eingedampft und der erhaltene Ruckstand mit Alkohol ausgekocht, um noch so weit als möglich diejenigen Produkte, die sich bei dem bisherigen Aufarbeitungsverfahren der Isolierung entzogen hatten, wie z. B. Essigsäure, Ameisensaure usw. in Form ihrer Natriumsalze zu fassen und ihre Ausbeute zu bestimmen. Es wurde festgestellt, daß in diesem Trockenrückstand, bezogen auf das gesamte Reaktionsprodukt, 15,7 g alkohollösliche Produkte vorhanden waren.

Ein weiterer Druckoxydationsversuch mit einer größeren Menge der genannten Steinkohle (400 g Steinkohle, Zeche Osterfeld, Floz Albert, 200 l Luft in der Stunde, Dauer 7 Stunden, Temp. 230°) in sodaalkalischer Lösung ergab, daß bei den anfangs nach jeder Viertelstunde ausgefuhrten Gasanalysen nach der ersten Viertelstunde eine außerordentlich starke Sauerstoffaufnahme auftrat, die jedoch nicht etwa allein zur Bildung von Kohlensaure diente, sondern durch die Kohlenmasse selbst bewirkt wurde. Denn die Summe von $CO_2 + O_2$ im abziehenden Gase war nur 6 % und mußte, falls nur Kohlensäurebildung, aber keine Sauerstoffaufnahme in der Kohlesubstanz selbst stattgefunden hatte, 21 % sein Nach siebenstündiger Dauer war die Kohlensaurezahl rund 8,5 und ging bei noch weiterem dreistündigen Oxydieren auf 4 zurück. Nach

Abtrennen des alkaliunlöslichen Anteils wurden Filtrate und Waschwässer zur Trockne eingedampft und mit 90prozentigem Alkohol ausgekocht.

Es wurden erhalten aus angewandter Kohletrockensubstanz von 396 g:

1. 108 g alkaliunlösliche Produkte,
2. 98 g in Alkohol lösliche alkalilösliche Produkte.

Eine weitere Aufarbeitung der gewonnenen Produkte wurde nicht vorgenommen.

Zusammenfassung.

Das Verfahren der Druckoxydation, angewandt auf Braunkohle und Steinkohle, hatte somit gezeigt, daß es sehr wohl gelingt, durch Druckoxydation genau so wie das Paraffin auch Braun- und Steinkohle durch den einwirkenden Sauerstoff weitgehend zu verändern, wobei sich jedoch die Steinkohle als bedeutend schwieriger angreifbar erwies als die Braunkohle. Bei dieser Oxydation wurde nicht etwa die Kohle in der Weise abgebaut, daß aller Kohlenstoff direkt zu Kohlensäure oxydiert wurde, sondern es wurden Zwischenprodukte verschiedensten Charakters erhalten, die, nach dem Aufarbeitungsverfahren in bestimmte Gruppen eingeteilt, folgende waren:

1. alkaliunlöslicher Rückstand der Kohle,
2. wasserunlösliche Säuren, die teilweise in Alkohol loslich, teilweise in Alkohol unlöslich waren (Fett-, Harz- und Huminsauren),
3. in Wasser leicht lösliche Säuren, die durch Ausathern isoliert werden konnten (Ätherextrakt),
4. Säuren, die wie Essigsäure und Oxalsäure in Wasser außerordentlich leicht löslich, in Form ihrer Natriumsalze teilweise wenigstens gefaßt werden konnten.

Diese Versuche wurden, wie schon anfangs erwähnt, vorläufig nicht weiter fortgesetzt und erst später wieder in einer groß angelegten planmäßigen Arbeit[1]) „Über die Druckoxydation der Brennstoffe“ von Franz Fischer und Hans Schrader aufgenommen.

Mülheim-Ruhr, Mai 1919.

[1]) Abh. Kohle 4, 342 (1919).

20. Über die Beständigkeit von Natriumformiat, -Acetat und -Oxalat gegen Druckoxydation.

Von

Hans Schrader.

Wie bei jeder Oxydation organischer Substanzen bildet auch bei der Druckoxydation das Kohlendioxyd die letzte Stufe des oxydativen Abbaues der Kohlenstoffketten und -Ringe. Ferner finden sich in der alkalischen Lösung als unmittelbare Vorstufe dieses Endgliedes Ameisensäure, Essigsaure und Oxalsaure. Es war nun wünschenswert, die Bestandigkeit dieser Salze bei der Druckoxydation näher zu untersuchen, insbesondere festzustellen, in welchem Grade diese Körper bei den gewöhnlich von uns gewählten Temperaturen, nämlich 150°, 200° und 250° zu Kohlendioxyd oxydiert werden, und welche Zwischenstufen hierbei etwa noch auftreten.

Tafel 1 zeigt in Kürze die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Tafel 1.

Angriff der Druckoxydation auf Natriumformiat, -Acetat und -Oxalat.

Art der Lösung	Temp °C	Oxydation zu Kohlendioxyd		
		Natriumformiat	Natriumacetat	Natriumoxalat
Wässrige Lösung	160	nicht	—	—
„ „	210	stark	—	mäßig
„ „	260	fast ganz	—	fast ganz
Sodalösung	160	nicht	—	—
„	210	stark	gering	—
„	260	fast ganz	stark	fast ganz
Natronlauge	210	—	—	wenig
„	260	—	—	fast ganz

Es war also ganz allgemein bei 3stündiger Versuchsdauer bei 160° noch keine Oxydation zu bemerken, bei 210° war dieselbe lebhaft und bei 260° sehr stark. Formiat und Oxalat scheinen sich gleich schnell zu oxydieren, während Acetat anscheinend langsamer angegriffen wird. Gegenwart von Soda oder Natriumhydroxyd hatte auf die Oxydation keinen merklichen Einfluß.

K. A. Hofmann, Schumpelt und Ritter[1]) fanden gelegentlich der Oxydation von Zuckerkohle in der Natronschmelze bei Luftzutritt, daß das als Zwischenprodukt gebildete Oxalat bei 120 bis 130° langsam, bei 160° lebhaft in Karbonat überging, während von 220° ab die Oxalatzwischenstufe infolge des schnellen Überganges in Kohlendioxyd nicht mehr nachzuweisen war.

In unseren Versuchen konnten wir Zwischenstufen zwischen den drei organischen Säuren und Kohlendioxyd nicht nachweisen. Weder ließ sich beim Formiat das Auftreten von Oxalat entdecken, auch nicht, als wir Calciumformiat anwandten, um etwa entstehendes Oxalat als Calciumoxalat abzufangen, noch konnten wir beim Acetat die Bildung von Oxalat oder Formiat bemerken.

Durch diese Untersuchung ist die Möglichkeit der Beurteilung gegeben, ob die Menge an Formiat, Acetat und Oxalat, die beim Abbau einer organischen Substanz durch Druckoxydation gefunden wurde, den ganzen Betrag ausmacht, der überhaupt an diesen Stoffen gebildet wurde, oder ob etwa ein Teil dieser Salze bereits weiter zu Kohlendioxyd oxydiert worden ist.

Allgemeine Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden in einem Schütteldruckgefäß aus Stahl[2]) mit einem Leerraum von 2,65 l ausgeführt. Die Dauer der einzelnen Versuche wurde stets auf 3 Stunden bemessen. Bei Zimmertemperatur betrug der Druck der eingepreßten Luft 40 Atm. Die Drucksteigerung beim Erhitzen wurde nicht messend verfolgt, da man es vorzog, das Ventil zum Manometer abzusperren, um eine Verunreinigung durch die in den der Reinigung nicht zugänglichen Teilen des Manometers angesammelten Stoffe zu verhindern. Die Temperatur während des Versuchs ließ sich innerhalb weniger Grade gleichbleibend halten. Nach dem Erkalten wurde der Gehalt an Kohlendioxyd und Sauerstoff der im Apparat befindlichen Luft

[1]) B. 46, 2863 (1913)

[2]) Beschreibung siehe Abh. Kohle 4, 16 (1919).

durch Analyse im Orsatapparat festgestellt. Ferner wurde in einem Nitrometer die Veränderung im CO_2-Gehalt der Versuchslösung gegenüber der nicht oxydierten Lösung ermittelt[1]. Die Bestimmung des Formiates wurde nach Klein[2] ausgeführt, indem man die heiße alkalische Lösung mit überschüssigem Permanganat versetzte, das Permanganat durch Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zerstörte und nach dem Zusetzen von Schwefelsäure die Oxalsäure mit Permanganat zurücktitrierte. Das Oxalat wurde titrimetrisch in schwefelsaurer Lösung mittels $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung bestimmt.

Druckoxydation von Formiat.

Natriumformiat in wässriger Lösung.

Tafel 2.

(22,86 g Natriumformiat ($^1/_3$ Mol) in 400 ccm H_2O gelöst; Erhitzungsdauer je 3 Stunden.)

Versuchsreihe Nr.	Temp °C	Luftanalyse		CO_2-Zahl (1 ccm)		Ameisensäure in 1 ccm entsprechend ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lsg.
		% CO_2	% O_2	ohne Eindampfen	mit Eindampfen	
I	—	—	—	0	0	18,24
	160	—	—	0	0	18,24
	210	0	19,6	6,4	3,4	8,8
	260	0	16,9	14,4	7,0	0,28
II	—	—	—	0	0	16,26
	160	0	20,5	0	0	16,26
	210	0	17,6	12,9	5,8	3,82

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß man die gleiche Lösung fur die verschiedenen Erhitzungsstufen 160°, 210° und 260° verwendete und nur jeweils einige Kubikzentimeter zur Analyse entnahm. Die Erhitzungsdauer betrug für jede Stufe drei Stunden. Wie die Tafel zeigt, war nach der Druckoxydation bei 160° eine Verminderung des Formiats noch nicht festzustellen. Bei 210° war dagegen bereits über die Hälfte oxydiert worden. Der Sauerstoffgehalt der Luft war merklich gesunken. Die Lösung entwickelte beim Ansäuern reichlich CO_2; Oxalsaure war nicht nachweisbar. Bei 260° endlich wurde das Formiat bis auf 1,54 % seiner ursprünglichen Menge zerstört.

---

[1]) Abh Kohle 4, 320 (1919).

[2]) B. 39, 2641 (1906).

Natriumformiatlösung in Gegenwart von Soda.

Tafel 3.

(23 g Natriumformiat ($^1/_8$ Mol), 400 ccm 2,5 n. Sodalösung; Erhitzungsdauer je 3 Stunden.)

Temp. °C	Menge der entnomm Probe ccm	Luftanalyse % CO_2	Luftanalyse % O_2	CO_2-Zahl (1 ccm) mit Eindampfen	CO_2-Zahl (1 ccm) ohne Eindampfen	Ameisensäure in 1 ccm entsprechend ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lsg
n. erhitzt	—	—	—	25	25	16,64
160	40	0	20,2	24,5	25	16,64
210	50	0	19,4	29,4	32,1	9,44
260	Rest 285	0	17,0	32,4	40,6	0,42

Wie die letzte Spalte der Tafel zeigt, trat bei 160° eine merkliche Oxydation des Formiats noch nicht ein. Bei 210° wurde ein betrachtlicher Teil oxydiert, bei 260° fiel die Formiatmenge bis auf 2,52% der ursprünglichen Menge. Die Oxydation verlief also im wesentlichen wie bei Abwesenheit von Soda. Beim letzten Versuch hatten sich 3,35 g Natriumbikarbonat ausgeschieden. Die Lösung war kupfersulfatblau infolge Angriffs der Flüssigkeit auf die Kupferdichtungen des Apparates. Beim Ansäuern verschwand die blaue Farbe, auf Zusatz von Ammoniak erschien die für Kupfer charakteristische Blauung.

Calciumformiat in wässriger Lösung.

Da bei der Druckoxydation des Natriumformiats zu Natriumkarbonat die Bildung von Oxalsäure nicht nachgewiesen werden konnte, dieselbe aber möglicherweise trotzdem vorübergehend stattfand, wurde der Versuch gemacht, dieselbe dadurch abzufangen, daß man ein Formiat verwendete, dessen Base mit der Oxalsäure ein schwerlösliches Salz bildet Als am besten diesem Zweck entsprechend wurde das Calciumformiat gewahlt.

Eine Lösung von 400 ccm, die etwa 20 g Calciumformiat enthielt, wurde im Schütteldruckgefaß 3 Stunden bei 206—212° unter 40 Atm. Anfangsdruck oxydiert. Nach dem Erkalten des Apparates war der Druck auf den Anfangsdruck 40 Atm. zurückgegangen. Die Gasanalyse ergab 2,5% Kohlendioxyd und 17,9% Sauerstoff

Die Lösung war farblos geblieben. An den Wandungen des Autoklaven hatte sich ein dünner Kristallüberzug abgesetzt, der sich verhaltnismaßig schwer abkratzen ließ und nach dem Waschen

und Trocknen ein durch Eisenoxyd bräunlich gefärbtes Pulver von 7,05 g bildete. Wie das Mikroskop zeigte, bestand dasselbe aus im allgemeinen gut ausgebildeten Prismen. In Essigsäure lösten sich die Kristalle vollständig unter CO_2-Entwicklung. Die Lösung der Substanz in verdunnter Schwefelsäure entfärbte Permanganat auch beim Erhitzen nicht. Oxalat war in der Substanz also nicht enthalten. Nach der Probe von Meigen (C. 1901 II, 1128) mit verdünnter Kobaltnitratlösung gekocht, entstand sehr bald ein lilaroter Niederschlag von basischem Kobaltkarbonat. Demzufolge bestanden die Kristalle aus Aragonit

Nach der Gleichung: $(H \cdot COO)_2 \cdot Ca + O_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ würde die Bildung von 1 Mol Kohlendioxyd 1 Mol Calciumkarbonat entsprechen. Da der Apparat 2,66 l faßte, so waren insgesamt 2,26 l CO_2 entstanden. Diesen würden 11,0 g $CaCO_3$ entsprechen. Wir konnten nur 7,05 g gewinnen, das übrige ließ sich aus dem Apparat infolge der feinen Verteilung mechanisch nicht entfernen.

Druckoxydation von Natriumacetat in Gegenwart von Soda.

34 g Natriumacetat[1] (1/4 Mol) löste man in n. Sodalösung und füllte dann damit bis auf 1 l auf. Mit der Lösung wurden 2 Versuchsreihen, einmal mit 500 ccm (I), das andere Mal mit 400 ccm (II) ausgeführt, die in einer stufenweisen, je 3stündigen Erhitzung auf 210° und 260° bestanden. Nach der Druckoxydation bei 210° wurden jedesmal 25 ccm Probe entnommen. In Tafel 4 sind die Resultate zusammengestellt:

Tafel 4

Versuchsreihe Nr.	Temp °C	Luftanalyse		CO_2-Zahl (2 ccm)	
		% CO_2	% O_2	mit Eindampfen	ohne Eindampfen
Urspr. Lsg	—	—	—	20,5	23,4
I	210	—	—	22,0	25,7
	260	0	16,5	24,5	33,7
II	210	0	20,2	21,0	25,1
	260	0	17,6	23,8	36,8

Aus der Zunahme der CO_2-Zahl ergibt sich eine geringe Oxydation des Acetats für 210°, eine betrachtlichere fur 260°. In

[1] Präparat Kahlbaum, krist., zur Analyse

den bei 260° druckoxydierten Lösungen war Oxalsäure und Ameisensäure nicht vorhanden. Die Prüfung mittels Chlorcalcium bezw. Quecksilberchlorid ergab nur ganz geringe Trübungen. Das Ergebnis ist leicht verständlich, da die mit Formiat und Oxalat ausgeführten Versuche zeigen, daß die beiden Säuren bei 260° rasch verbrannt werden.

Druckoxydation von Natriumoxalat.

Natriumoxalat und Wasser.

Bei 210°. 400 ccm einer mit Natriumoxalat bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten Lösung wurden 3 Stunden bei 210° druckoxydiert. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten dann 23,1 ccm $^1/_{10}$ n. Permanganat, während die nicht behandelte Lösung 25,3 ccm verbrauchte. Das Oxalat war also zu 8,7 % in Karbonat übergegangen.

Bei 260°. 16 g oxalsaures Natrium, entsprechend 10,75 g wasserfreier Oxalsäure, dargestellt durch Eingießen einer warm gesättigten Oxalsäurelösung in überschüssige $7^1/_2$ n. Natronlauge und Waschen und Trocknen des ausfallenden Oxalates, wurden mit 400 ccm Wasser bei 260° 3 Stunden der Druckoxydation unterworfen. Darauf ergab die Analyse der Luft (2,25 l unter 40 Atm. Druck) 0,4 % CO_2, 19,2 % O_2.

Die Flüssigkeit war farblos. Ungelöstes Salz war nicht vorhanden. 1 ccm der Lösung lieferte 9,2 ccm CO_2. Da bei der Bestimmung 3,65 ccm gelöst bleiben, so waren insgesamt in der Lösung vorhanden (9,2 + 3,65) 400 = 5,14 l CO_2. In der Luft befanden sich 0,36 l CO_2. Es waren also insgesamt entstanden 5,5 l CO_2 (18°) oder auf 0° reduziert rund 5,1 l CO_2 entsprechend 10,25 g Oxalsäure.

In der Lösung war so gut wie keine Oxalsäure mehr vorhanden. 5 ccm derselben entfärbten eben 1 Tropfen $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung. Das Oxalat war also fast quantitativ zu Karbonat oxydiert worden.

Natriumoxalat und Sodalösung.

Bei 260°. Eine Lösung von 21 g Oxalsäure, etwa 15 g wasserfreier Säure entsprechend, in 70 ccm $2^1/_2$ n. Sodalösung, wurde mit $2^1/_2$ n. Sodalösung auf 400 ccm aufgefüllt. Flüssigkeit und ausgefallenes Oxalat wurden bei 260° oxydiert.

Der Sauerstoffgehalt der Luft hatte sich auf 19,5 % vermindert. Kohlendioxyd war zu 0,2 % vorhanden. Der vorher reichlich vorhandene Niederschlag von Oxalat war verschwunden. Die Farbe der Sodalösung war tiefblau, offenbar infolge Bildung komplexer Kupferverbindungen durch Angriff der Kupferdichtung des Apparates. Die CO_2-Zahl von 1 ccm der Lösung betrug vor der Oxydation 20,9 ccm, nachher 32,4 ccm. In 2 ccm war noch Oxalsäure entsprechend 0,81 ccm $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung, insgesamt also nur noch 0,73 g Oxalsäure vorhanden.

Natriumoxalat und Natronlauge.

21 g Oxalsäure, etwa 15 g wasserfreier Säure entsprechend, wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung in eine Lösung von 53 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser gegeben, so daß das entstandene, z. T. ausgefallene Oxalat sich in einer etwa $2^1/_2$ n. Lauge befand.

Nach 3stündiger Druckoxydation bei 210° entwickelten sich aus 10 ccm einer herausgenommenen Probe beim Ansäuern mit 5 n. Salzsäure weniger als 2 ccm Kohlendioxyd. Die nicht oxydierte Lösung entwickelte bei der gleichen Behandlung fast gar kein Gas.

Nach der Oxydation bei 260° war der Sauerstoffgehalt der Luft im Autoklaven auf 18,2 % gesunken. In der schwach blauen Lösung befanden sich 1,8 g festes, weißes Salz, das mit Säuren stürmisch CO_2 entwickelte und jedenfalls Karbonat oder Bikarbonat war. Die CO_2-Zahl der Lösung war 16,8. In 10 ccm waren noch 0,0026 g Oxalsäure (entsprechend 0,58 ccm $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung) vorhanden, insgesamt also nur noch etwa 0,1 g Oxalsäure.

Mülheim-Ruhr, Februar 1920.

21. Allgemeine Bemerkungen über den chemischen Abbau von Stein- und Braunkohlen, Lignin und Cellulose durch Druckoxydation.

Von

Franz Fischer und **Hans Schrader.**

Unsere chemischen Kenntnisse von den Hauptbaustoffen des Pflanzenkörpers, der Cellulose und dem Lignin, stehen vorläufig noch in den Anfängen. Zwar kann die Annahme als gut begründet gelten, daß die Cellulose sich aufbaut aus einer Vereinigung von Glukosemolekülen, aber fast alles weiter ins einzelne gehende, das bisher über den Bau der Cellulose geäußert wurde, ist Hypothese. Noch weniger wissen wir über das Lignin[1]. Wir können darin Acetyl- und Methoxylgruppen feststellen, eine Gerbsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin, Vanillin (nicht aber die charakteristischen Säuren der Zuckergruppe) daraus erhalten, so daß die aromatische Natur dieses Körpers zum mindesten als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann. Aber im übrigen fehlt uns trotz gegenteiliger Ansicht jede experimentell begründete Vorstellung von dem Bau dieser wichtigen Pflanzenstoffe.

Noch viel geringer sind unsere Kenntnisse von den Umwandlungsprodukten der abgestorbenen Pflanzensubstanzen, dem Torf und den Braun- und Steinkohlen, so viele Forscher sich auch im Laufe der Zeit mit ihnen beschäftigt haben. Freilich sind bei den Kohlen die Schwierigkeiten ganz besonders große, da diese Stoffe ein Gemisch unbekannter Umwandlungsprodukte darstellen, für deren Trennung erst zum geringen Teil Methoden gefunden worden sind, während man die Cellulose sicherlich, das Lignin, wenigstens soweit es sich um das Lignin einer bestimmten Pflanze handelt, sehr wahrscheinlich als eine einheitliche Verbindung betrachten kann.

[1] Vergl. auch Fuchs, B 54, 484 (1921), Ref. Brennstoffchemie 2, 187 (1921).

Die einfachste Methode, um identifizierbare Produkte aus den Kohlen zu erhalten, ist die trockene Destillation. Es muß jedoch beachtet werden, daß es mit Rücksicht auf die tiefgreifenden Umbildungen der Stoffe, die dieser Vorgang veranlaßt, im allgemeinen nicht angängig ist, andere als ganz allgemeine Schlüsse von der Art der Zersetzungsprodukte auf die Zusammensetzung der Kohle zu ziehen. Aber auch die Methode des chemischen Abbaues, durch Absprengung leichter angreifbarer Gruppen des hochmolekularen Komplexes mittels der Einwirkung bestimmter Reagenzien zu niedermolekularen, bekannten Verbindungen zu kommen, hat bisher keineswegs zu befriedigenden Ergebnissen geführt, sowohl in bezug auf die Ausbeute, als auch die Art und Mannigfaltigkeit der erhaltenen Abbauprodukte.

Bei der Oxydation von Braunkohle und Steinkohle wurde von verschiedenen Forschern Mellithsäure[1]) gefunden. Die beste Ausbeute, etwa 10 %, liefert Schungit[2]), die älteste Steinkohle, die wir kennen, die aus präkambrischen Schichten stammt. Bekanntlich wird beim oxydativen Abbau gewöhnlich eine beträchtliche Menge Oxalsäure gebildet; ferner sind Ameisensäure, Essigsäure, höhere Fettsäuren, Methylalkohol und Aceton[3]) nachgewiesen. Aus Steinkohle wurde durch Salpetersäure Trinitroresorzin[4]) gebildet. Durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt man etwa 5 % Pyromellithsäure[5]), die jedoch wahrscheinlich aus zunächst entstandener Mellithsäure entstand. Auch Tere- oder Isophtalsäure, wenn auch nicht als solche erkannt, wurden anscheinend durch Kalischmelze aus Braunkohle erhalten, worauf wir noch zurückkommen. Aus dem Bitumenanteil junger Braunkohlen wurde durch Kalischmelze Brenzkatechin gewonnen[6]). Damit sind die bisher isolierten Verbindungen aufgezählt. Die Ausbeuten an diesen Stoffen sind, wie erwähnt, meist äußerst gering. Dies gilt in noch viel höherem Maße für die paar Verbindungen, die durch Extraktion aus Steinkohle gewonnen wurden, und es er-

[1]) Bartoli und Papasogli, B **19**, Ref 249 (1886), Dickson und Easterfield, Proc. chem Soc **197**, 168 (1897/98), C **1899 I**, 42, Hans Meyer, M **35**, 163, 475 (1914)

[2]) Friedl, M **35**, 169 (1914)

[3]) Mahler, C r. **150**, 1521, 1604 (1910), Donath und Braunlich, Chem Ztg **28**, 180, 953 (1904).

[4]) Guignet, C. r. **88**, 590 (1879)

[5]) Giraud, Bull (3), **11**, 389 (1894), Ref B **27**, R 750 (1894)

[6]) Schinnerer und Morawski, B **5**, 185 (1872).

übrigt sich daher, näher auf dieselben einzugehen, zumal dieselben bei der Steinkohle sowohl als auch erst recht bei der Braunkohle schwerlich zu der Humussubstanz, den aus pflanzlichen Geweben entstandenen Anteilen der Kohle, in enger Beziehung stehen, sondern vielmehr dem Bitumen, den aus Wachsen, Fetten, Harzen herstammenden Anteilen angehören. Die Schwierigkeit bei der chemischen Erforschung der jungen und fossilen Pflanzenstoffe liegt in der hochmolekularen Natur derselben, infolge welcher die Stoffe nicht mehr flüchtig sind, sich in keinem Lösungsmittel mehr (in physikalischem Sinne) lösen, geschweige denn kristallisiert erhalten werden können. Somit ist also ihre Reinigung unmöglich und ebenso ihre Identifizierung nach den üblichen Methoden.

Es bleibt daher für die Erforschung dieser Stoffe im wesentlichen nur der bereits besprochene analytische Weg, durch vorsichtigen Abbau und Identifizierung der Spaltstücke zu versuchen, sich ein Bild von dem Mutterstoff zu machen, das Mosaik aus den Abbauprodukten so zusammenzusetzen, wie es den Eigenschaften der Ausgangssubstanz am besten entspricht. Als analytische Methode fur die Erforschung der jungen sowohl als auch der fossilen Pflanzenstoffe scheint, nach unsern bisherigen Ergebnissen zu urteilen. die Druckoxydation[1]) besonders geeignet zu sein. Der Hauptvorzug dieser Methode in der Anwendung auf den oxydativen Abbau der Kohlen und jungen Pflanzenstoffe liegt darin, daß sie im Vergleich zu den bisher bei den genannten Stoffen angewandten Abbaumethoden eine recht milde Behandlungsweise darstellt, so daß infolgedessen nicht so viel Kohlendioxyd, dafür aber eine größere Menge Säuren gebildet wird. Je nach Wahl der Temperatur und des Druckes hat man es in der Hand, die Reaktion schneller oder langsamer verlaufen zu lassen, und durch Messung des Sauerstoffverbrauchs und des gebildeten Kohlendioxyds kann man die stattgefundene Einwirkung ständig verfolgen.

Bereits im vorigen Jahre veröffentlichten wir eine Arbeit[2]), in der wir uber unsere Erfahrungen mit dieser Methode in Anwendung auf verschiedene Arten von Steinkohle und Braunkohle, sowie Torf, Holz und Cellulose berichteten. Damals druckoxy-

[1]) Die nähere Kenntnis dieser Oxydationsmethode muß hier vorausgesetzt werden Zur Einführung siehe Franz Fischer, Zweck und Anwendungsgebiet der Druckoxydation, Abh Kohle 4, 8 (1919). Ferner handeln davon eine ganze Reihe von Abhandlungen jenes und dieses Bandes.

[2]) Abh Kohle 4, 342 (1919).

dierten wir des Vergleichs halber in allen Versuchen unter denselben Bedingungen, nämlich unter Anwendung von 200 g Substanz und 800 ccm $2^1/_2$ n. Sodalösung bei 200° und 45—50 Atm. Druck. Auf diese Weise gelang es, in 3stündiger Behandlung die ältere Steinkohle zu einem Betrage bis über 10 %, die jüngere Steinkohle über 30 %, Braunkohle und Torf bis uber 90 %, Holz zu 75 % und Cellulose so gut wie vollständig unter Entwicklung einer mäßigen Menge Kohlendioxyd in lösliche Oxydationsprodukte, und zwar in Säuren überzuführen.

Auf Grund unserer Versuche kamen wir zu der Ansicht, daß die Oxydation bei den untersuchten Stoffen mit Ausnahme der Cellulose der Hauptsache nach in der Weise verläuft, daß die hochmolekularen wasserunlöslichen, aber alkalilöslichen Humussäuren, die teils die erste Stufe der uns bekannten Abbauprodukte eines unbekannten Teiles der Kohle- bezw. Holzsubstanz darstellen, teils in den Braunkohlen und im Torf schon vorgebildet vorhanden sind, zunächst zu löslichen, noch dunkelgefärbten, dann zu helleren Säuren mit immer kleinerem Molekulargewicht abgebaut werden. An einheitlichen Verbindungen konnten wir damals nur Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsaure und Phtalsaure nachweisen. Dagegen konnten wir die Mellithsäure nicht auffinden, die nach anderen Oxydationsmethoden so leicht aus Kohle erhalten wird.

Diese Arbeit haben wir nun unter Mitarbeit von Herrn Dr. Treibs fortgefuhrt mit dem Ziel, aus dem durch oxydativen Abbau bis zur vollstandigen Auflösung erhaltenen Säuregemisch eine größere Anzahl definierter Verbindungen zu isolieren, um aus diesen auf die ursprüngliche Zusammensetzung der Kohlen und Pflanzenstoffe zu schließen.

Anfangs stellten sich dieser Arbeit große Schwierigkeiten entgegen, da wir versuchten, Lösungen aufzuarbeiten, die, wie schon ihre braune Farbe zeigte, noch betrachtliche Mengen hochmolekularer Sauren enthielten, und bei denen vielleicht auch die Mannigfaltigkeit der kristallisierbaren Individuen noch durch Homologe vermehrt war.

Deshalb entschlossen wir uns, zunachst solche Losungen in Arbeit zu nehmen, aus denen durch weitgehendere Oxydation, wobei wir Temperaturen bis 250° anwandten, die hochmolekularen, die Reingewinnung der andern erschwerenden, sowie die leichter oxydierbaren Sauren beseitigt waren, so daß wir es nur noch mit einer beschrankten Anzahl verhaltnismaßig schwer oxydierbarer

Verbindungen zu tun hatten. Dabei waren wir uns natürlich klar, daß dies Verfahren sicherlich eine starke Verminderung der Ausbeute auch der schwerer oxydierbaren Bestandteile mit sich brachte, die aber zunächst in Kauf zu nehmen war, um überhaupt einmal dem Ziele näher zu kommen. Spätere Arbeiten können dann, gestützt auf die in dieser Weise erzielten Ergebnisse, sich der schwierigeren Aufgabe der Aufarbeitung weniger weit oxydierter Lösungen zuwenden.

Die Analyse der von uns isolierten Verbindungen ist stets mikroanalytisch nach der Methode von Pregl erfolgt, und zwar hat Herr Dr. Friedrich in unserem Institut die Analysen ausgeführt. Infolge der geringen Substanzmengen, die hierfür benötigt wurden, ließ sich die Reinigung der Präparate sehr viel weiter als gewöhnlich treiben, so daß wir in den meisten Fällen recht gute Analysen erzielt haben. Eine gewisse Erschwerung für unsere Untersuchung bedeutete der Umstand, daß infolge Verzögerung der Lieferung der mikroanalytischen Apparate die Analysen nicht sogleich nach Darstellung der betreffenden Präparate geschehen konnten, sondern erst, nachdem die gesamte präparative Arbeit abgeschlossen war. Die weiteren Untersuchungen werden auf Grund der durch die Analysen erreichten bezw. bestätigten Ergebnisse ganz bedeutend leichter sein.

An Erfahrungen über die Widerstandsfähigkeit organischer Verbindungen gegen Druckoxydation in Gegenwart von Sodalösung liegen bisher folgende vor. In erster Linie werden die aliphatischen Verbindungen oxydiert, z. B. die Paraffine. Sie gehen in Fettsäuren über, von denen die höheren weiter zu niederen abgebaut werden[1]. Verhältnismäßig beständig sind Formiat, Acetat und Oxalat[2].

Wie wir im Laufe der hier erörterten Untersuchungen fanden, gehören auch Succinat und Fumarat zu den gegen Druckoxydation widerstandsfähigeren Salzen. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit aliphatischen Seitenketten werden wahrscheinlich im allgemeinen um so leichter oxydiert, je mehr Seitenketten vorhanden sind, bezw. je länger diese sind. Es entstehen dabei Arylkarbonsäuren. Rein aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren sind verhältnismäßig schwer oxydierbar[3].

[1] Abh. Kohle 4, 35 (1919).
[2] Dieses Buch S. 193.
[3] Abh. Kohle 4, 310 (1919).

Phenole werden leicht oxydiert, dabei bilden sich zum Teil zunächst flüssige oder feste Kondensationsprodukte, die dann allmählich zu niederen Säuren abgebaut werden[1]).

Die Säuren nun, die wir als Abbauprodukte der Kohlen und des Lignins feststellten, waren hauptsächlich Benzolkarbonsauren, und zwar fanden wir samtliche Glieder dieser Familie von der Benzoesaure bis zur Mellithsäure mit Ausnahme von Hemimellithsaure, Mellophansäure und Prehnitsäure. Von den Benzolkarbonsauren ist bisher nur Mellithsäure und Pyromellithsäure als Abbauprodukt der Kohlen in der Literatur genannt worden. Allerdings haben wohl Donath und Bräunlich[2]) Isophtalsäure oder Terephtalsaure durch Kalischmelze von Braunkohlen erhalten, haben die Verbindung jedoch nicht erkannt. Sie beschreiben das Präparat folgendermaßen: „Er (der Ruckstand) stellt, nach dem Fällen aus alkalischer Lösung durch Säure, ein gelblichweißes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, leicht löslich hingegen in Alkalilaugen ist, aus denen es durch Sauren sofort gefällt wird. Mit Eisenchlorid gibt es keine Farbreaktion und sublimiert unzersetzt bei etwa 300° C.“ Diese Angaben stimmen besonders gut auf Terephtalsäure, doch haben die beiden Autoren eine nähere Charakterisierung ihres Präparates anscheinend nicht versucht.

Die Mellithsaure, auf die wir, wie bereits bemerkt, in unserer früheren Arbeit vergebens gefahndet hatten, erhielten wir bei dem weitgehenden Abbau in verhaltnismaßig großen Mengen, so daß wir sie leicht nachweisen konnten, und es gelang uns nun auch, dieselbe in den durch dreistündige Druckoxydation erhaltenen Lösungen der alten Versuche aufzufinden. Wir stellten die Prüfung in der Weise an, daß wir die alkalischen Lösungen ansäuerten, zur Trockne dampften und den Rückstand erschöpfend ausatherten. Die Auszuge wurden mit konzentriertem Ammoniak zur Trockne gedampft und die Abdampfrückstande im Bleibad auf 160° erhitzt. Mit dem wässerigen Auszug des Zersetzungsproduktes wurde nach dem Filtrieren die bekannte Euchronreaktion angestellt Wir gaben ein Stückchen Zink hinzu, wuschen dasselbe nach mehrstündigem Stehen in der Lösung mit Wasser und prüften

[1]) Abh Kohle 4, 293 (1919)
[2]) Chem Ztg 36, 374 (1912)

dann durch vorsichtige Zugabe von ein wenig Kalilauge auf das Auftreten einer Lilafärbung. Wir untersuchten auf diese Weise die durch Druckoxydation erhaltenen Lösungen von der Gasflammkohle, vom Halbkoks der sächsischen Schwelkohle, von der Cellulose und vom Zucker. In allen Fällen trat positive Reaktion ein, bei der Cellulose allerdings nur schwach. Die Bildung der Mellithsäure bei der Druckoxydation von Cellulose und Zucker erscheint zunächst schwer verständlich. Bei der Cellulose könnte dieselbe ja auf Reste ligninartiger Substanz zurückgeführt werden, doch ist diese Erklärung für den Zucker nicht angängig. Die Aufklärung dieses Befundes muß späteren Arbeiten vorbehalten werden.

Als wir die Druckoxydation der Kohle begannen, erwarteten wir, als Abbauprodukt derselben Furankarbonsauren zu erhalten, da wir von der bisher allgemein verbreiteten Theorie ausgingen, daß sich die Kohlen im wesentlichen durch Umwandlung der Cellulose der Pflanzen gebildet hätten. Zu unserer Überraschung hat sich, wie aus dem soeben Gesagten hervorgeht, unsere Erwartung nicht bestätigt. Wir haben bei den alteren Kohlen an Ringverbindungen immer nur Benzolkarbonsäuren auffinden können. Allerdings haben wir auch bei der Cellulose bisher keine Furankarbonsäuren isoliert, wiesen aber deren Vorhandensein auf folgende Weise nach. Wie wir an anderer Stelle ausgeführt haben[1]), kann man durch Erhitzen der Natriumsalze von Säuren in Gegenwart von Wasser oder Dampf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten. So wird z. B. aus benzoesaurem Natrium beim Erhitzen auf 400° Benzol gebildet. Ganz analog erhält man aus brenzschleimsaurem Natrium Furan. Diese Verseifung der Karboxylgruppen verläuft recht glatt, wenn man sie in der Weise ausführt, daß man das Natriumsalz der betreffenden Säure in wässeriger Lösung im Hochdruckautoklaven erhitzt. Das dabei entstehende Furan läßt sich dann durch die Fichtenspanreaktion leicht nachweisen. Mittels dieser Reaktion haben wir nun die mäßig weit abgebauten Lösungen der Kohlen, der natürlichen Huminsäuren, des Lignins, der Cellulose und der im Laboratorium aus Rohrzucker hergestellten Huminsäuren auf Furankarbonsauren untersucht und konnten nur bei der Cellulose und den Zuckerhuminsäuren die Furanreaktion bekommen, während wir beim Lignin und den Kohlen Benzol bezw. Benzoesäure und Isophtalsaure erhielten. Daraus müssen wir schließen, daß Furankarbonsäuren eben nur durch Druckoxydation

[1]) S. 307 dieses Buches.

der Cellulose und den aus Kohlehydraten gewonnenen Huminsäuren entstehen. Diese Tatsache bildet einen der Beweise für die von uns ausgesprochene Theorie, daß die Muttersubstanz der Kohle nicht die Cellulose sein kann, sondern im wesentlichen das Lignin ist. Ausführlicher über unsere Ansichten auf diesem Gebiet haben wir an anderer Stelle berichtet[1]).

Die verschiedenen Säuren, die wir beim Abbau von Cellulose, Lignin, Huminstoffen aus Rohrzucker, Braunkohle und Steinkohle durch Druckoxydation und Druckerhitzung erhielten, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Auch sind darin die Mengen der einzelnen Säuren, soweit ermittelt, angegeben. Jedoch ist die weitaus größere Menge der erhaltenen Säuren noch nicht identifiziert worden. Die Angaben der Tabelle sind, das sei besonders betont, als vorläufige aufzufassen. Eine Wiederholung der Aufarbeitung wird, wie oben bereits bemerkt, auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse eine weitgehende Vervollständigung und Erhöhung der Ausbeute zur Folge haben.

Immerhin sind bereits jetzt die Ergebnisse von hohem Interesse. Bei der Druckoxydation von Cellulose wurde eine erhebliche Menge Essigsäure erhalten, weniger Oxalsäure und noch weniger Ameisensäure. Das Überwiegen der Essigsäure ist wohl dadurch bedingt oder mit bedingt, daß, wie oben erwähnt, Natriumacetat beständiger ist als Formiat und Oxalat. Das gleiche gilt auch für die bei der Braunkohle gefundenen Mengenverhältnisse dieser Säuren, bei denen ebenfalls Essigsäure weitaus am meisten vorhanden war. Ferner fanden wir bei der Cellulose geringe Mengen Bernsteinsäure und Fumarsäure. In der durch Druckerhitzung erhaltenen Lösung schien Isophtalsäure vorhanden zu sein. Diesem Befund muß bei einer Wiederholung des Versuchs besondere Beachtung geschenkt werden. Beim Lignin war die Summe von Essig- und Ameisensäure etwa gleich der Oxalsäure (in Äquivalenten). An Benzolkarbonsäuren, die unseres Wissens bei der Oxydation des Lignins bisher überhaupt noch nicht gefunden wurden, haben wir vorläufig bei der Druckoxydation fast 4% Benzolpentakarbonsäure und etwas Mellithsäure, bei der Druckerhitzung 1,4% Benzoesäure und Isophtalsäure isoliert. Hier ist besonders hervorzuheben, daß der allergrößte Teil der erhaltenen Säuren noch nicht in einzelne Verbindungen getrennt worden ist, wie man aus der be-

[1]) Arbeit Nr 46, 47 u. 48 dieses Buches

Durch Druckoxydation bezw. darauffolgende
(Berechnet auf 100 g der an-

Lfde. Nr.	Beschreib d Versuchs s S	212	217	313	223	224	315	230
		Cellulose			Lignin			Huminstoffe aus Rohrzucker
	Säuren	Druck-oxydation		Druck-erhitzung	Druck-oxydation		Druck-erhitzung	Druck-erhitzung
		lignin-haltig	ligninfrei		schwach abgebaut	stark abgebaut		
		200°	200°	400°	200°	200°	400°	400°
1	Ameisensäure	0,32 Aqu.	0,01 Aqu.	0,28 Äqu.	0,08 Äqu	0,19 Äqu.	0,16 Äqu.	0,07 Äqu
2	Essigsäure		0,46 Äqu.					
3	Oxalsäure	beträchtl Mengen	0,11 Äqu.	—	—	0,18 Äqu.	—	—
4	Bernsteinsäure	—	etwa 0,7 g	—	—	—	—	—
5	Fumarsäure	0,22 g		—	—	—	—	—
6	Benzoesäure	—	—	—	—	—	0,7 g	0,72 g
7	Orthophtalsäure	—	—	—	—	—	—	—
8	Isophtalsäure	—	—	1,20 g?	—	--	1,8 g	2,16 g
9	Terephtalsäure	—	—	—	—	—	—	
10	Trimellithsäure	—	—	—	—	—	—	—
11	Trimesinsäure	—	—	—	—	—	—	—
12	Pyromellithsäure	—	—	—	—	—	—	—
13	Benzolpentakarbonsäure	—	—	—	—	5,08 g	—	—
14	Mellithsäure	—	—	—	—	mehr als 0,33 g	—	—

treffenden Abhandlung ersehen kann[1]). Bei der Druckerhitzung der Lösung von Huminstoffen aus Rohrzucker wurden zusammen gegen 3 % Benzoesäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten. Die Huminstoffe waren durch Behandlung des Zuckers mit konzentrierter Salzsaure dargestellt worden, und es ist anzunehmen, daß dabei Bildung aromatischer Verbindungen stattfindet, etwa in ahnlicher Weise, wie viele Ketone oder Verbindungen mit Oxymethylengruppen in Benzolderivate ubergehen[2]). Möglicherweise ist das auch der Weg, auf dem die Pflanze das Ligninmolekül kondensiert.

Bei der Braunkohle (Rheinische Braunkohle [Unionbriketts]) fanden wir eine geringe Menge Bernsteinsaure, ferner eine Reihe von Benzolkarbonsäuren. Aus der Steinkohle (Magerkohle) endlich

[1]) S 221

[2]) Vergl z. B Richter, Organ. Chemie, 11. Aufl, S. 44

Druckerhitzung gebildete Säuren.

gewandten, trockenen Substanz.)

Lfde. Nr.	235	254	261	319	271	281	323	325	327	329
	Braunkohle (Unionbriketts)				Steinkohle (Magerkohle)					
	Druckoxydation			Druckerhitzung *)	Druckoxydation		Druckerhitzung *)			Trockene Erhitzung aus Druckoxydation bei 250° *)
	schwach abgebaut	stark abgebaut			schwach abgebaut	stark abgebaut	Durchschnittsprobe aus Druckoxydation bei 200°	aus Druckoxydation bei 200°	aus Druckoxydation bei 250°	
	200°	200°	250°	400°	250°	250°	400°	400°	400°	400°
1	0,07 Äqu.	0,02 Äqu	—	} 0,09 Äqu.	—	—	} 0,04 Äqu.	} 0,02 Äqu.	—	—
2	0,16 Äqu	0,18 Äqu.	—		—	—			—	—
3	+	0,08 Äqu.	—	—	+	0,002 Äqu.	—	—	—	—
4	—	0,06 g	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	+	+	+	0,42 g	0,28 g	0,48 g	5,56 g	8,67 g	5,16 g	2,45 g
7	+	+	—	—	—	0,30 g	—	—	—	—
8	—	—	—	} 1,5 g	0,27 g	0,33 g	1,17 g	3,25 g	4,03 g	8,82 g
9	—	—	+		—	+[1])	—	—	—	—
10	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	+	0,16 g	—	—	—	+
12	—	0,19 g	+	—	—	—	—	—	—	—
13	—	+	—	—	0,47 g	+	—	—	—	—
14	+	0,14 g	0,25 g	geringe Menge	+	—	—	—	—	—

*) Die Zahlen sind auf in Losung gegangene Kohle berechnet.

wurden sieben verschiedene Benzolkarbonsäuren erhalten, und zwar unter Berucksichtigung der Schwierigkeiten der Trennung in verhältnismäßig betrachtlicher Menge. Viel besser waren die Ausbeuten an Benzolkarbonsauren nach der Druckerhitzung, da dabei die mehrbasischen Sauren zum großen Teil in Isophtalsäure und Benzoesaure ubergingen, und letztere sich leicht aus der Lösung gewinnen ließen. Wir kamen so bis auf 12 % Benzoesäure + Isophtalsaure.

Diese Ausbeute muß als recht betrachtlich bezeichnet werden. Man darf namlich keineswegs bei der Druckoxydation eine quantitative Überfuhrung von Benzolderivaten in Benzolkarbonsäuren erwarten. Vielmehr werden stets, je nach der Natur der betreffen-

[1]) Die Säure wurde bei der stark abgebauten Gasflammkohle in Mengen von 0,34 g auf 100 g angewandte, trockene Substanz gefunden. (Vergl S. 290.)

den Verbindung, mehr oder weniger große Mengen derselben unter Sprengung des Ringes zu niederen aliphatischen Säuren und Kohlendioxyd oxydiert werden. Dieser Verlust wird, soweit unsere bisherigen Erfahrungen voraussehen lassen, groß sein, wenn phenolische Gruppen im Ring vorhanden sind, kleiner, aber immerhin noch beträchtlich[1], wenn der Ring nur Kohlenstoffketten gebunden hält.

Diese Erwägungen und die oben dargelegten Ergebnisse haben uns zu der Ansicht geführt, daß die Kohle einen vorwiegend aromatischen Bau besitzt. Über die Bedeutung dieser Auffassung für unsere Anschauungen über die Entstehung und das Wesen der Kohlen haben wir an anderer Stelle berichtet, auf die wir hier nur hinweisen wollen[2].

Mülheim-Ruhr, März 1921.

[1] Vergl. Abh. Kohle 4, 311 (1919). Siehe auch S. 270 dieses Buches.

[2] Dieses Buch, Arbeit Nr. 46, 47 u. 48. Franz Fischer und Hans Schrader, Über die Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Verlag W. Girardet, Essen, 1921.

22. Über den chemischen Abbau von Cellulose durch Druckoxydation.

Von

Franz Fischer, Hans Schrader und **Wilhelm Treibs.**

Wie wir bereits in der vorigen Arbeit ausführten, haben wir den Abbau der Cellulose durch Druckoxydation im wesentlichen mit dem Ziele unternommen festzustellen, ob auf diese Weise ein Unterschied zwischen ihrer Struktur und der des Lignins bezw. der Kohlen sich beobachten läßt. Als wir seinerzeit die Druckoxydation der Kohlen in Angriff nahmen, hatten wir erwartet, als Oxydationsprodukte Furankarbonsauren zu erhalten, da wir damals die allgemein verbreitete Anschauung teilten, die Kohlen seien im wesentlichen als Umwandlungsprodukte der Cellulose aufzufassen. Zu unserer Überraschung fanden wir bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte der Kohlen keine Anzeichen des Vorhandenseins von Furankarbonsäuren, sondern die Sauren, die wir identifizieren konnten, erwiesen sich fast ausnahmslos als Benzolkarbonsäuren.

Von umso größerem Interesse war es nun zu untersuchen, welche Oxydationsprodukte die Cellulose liefert. In der Literatur finden wir uber die weitgehende Oxydation der Cellulose nur außerst sparliche Angaben. Schwalbe[1]) gibt an, daß bei andauernder Oxydation in saurer Losung Oxalsäure entsteht, und zitiert Witt[2]), wonach konzentrierte Salpetersäure zu Oxalsaure, Zuckersaure und Schleimsaure oxydieren soll. Ferner erhielten v. Faber und Tollens[3]) als Nebenprodukte der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersaure und Sauren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff. Vielleicht hat von einer eingehenden Untersuchung abgehalten, daß die

[1]) Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 341.

[2]) Witt und Lehmann, Chemische Technologie der Gespinstfasern, Braunschweig 1910, Band 1, S 114

[3]) B 32, 2589 (1899)

Cellulose bei der Oxydation, wenn sie weitgehend abgebaut wird, sehr leicht in Oxalsäure und Kohlensäure übergeht.

Wir erhielten bei der Druckoxydation eine verhältnismäßig große Menge Säuren, nämlich etwa 42 % des Gewichtes der angewandten Cellulose. Von diesen war nur ein kleiner Teil, nämlich etwa 1/9, Oxalsäure, dafür aber über die Hälfte Essigsäure. Ameisensäure war nur in geringen Mengen vorhanden. Nahezu 1/4 der gesamten Menge waren durch Äther extrahierbare nichtflüchtige Säuren, das sind 9 % der angewandten trockenen Cellulose. Aus diesen Säuren haben wir zwei chemische Verbindungen isoliert und zwar Fumarsäure und Bernsteinsäure. Ferner weisen die Ergebnisse der später beschriebenen Druckerhitzung darauf hin, daß sich Furankarbonsäuren darunter befinden.

Den näheren Verlauf der Oxydation zu ermitteln, der zu der Bildung dieser Säuren geführt hat, muß späteren Arbeiten überlassen werden. Jedenfalls ist dabei im Auge zu behalten, daß die Wirkung der Druckoxydation bei 200° in Gegenwart von Sodalösung eine doppelte ist, nämlich einmal eine hydrolysierende und dann eine oxydierende, so daß also möglicherweise, wenigstens zum Teil, die Bildung von Zuckerarten stattfindet, die dann weiterer Oxydation unterliegen.

Erwähnt sei noch, daß wir unter den Produkten der Oxydation geringe Mengen von Formaldehyd beobachteten, der als Vorstufe der Ameisensäure auftritt.

Die Versuche.

I.

Die Cellulose, die wir der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof verdankten, enthielt 18,6 % Wasser, bestimmt durch Trocknen bei 105°. Die Elementaranalyse der trocknen Substanz ergab 43,6 % Kohlenstoff, 6,3 % Wasserstoff und 0,4 % Asche. Diese Cellulose war nicht ganz rein, sondern enthielt noch etwas Ligninsubstanz, da sie, mit Phloroglucinlösung und Salzsäure erwärmt, Rotfärbung zeigte.

Wir unterwarfen je 500 g mit je 2 l 2½ n. Sodalösung der Druckoxydation bei 200°. Die Lösung färbte sich dunkelrotbraun, blieb jedoch in dünneren Schichten durchsichtig und war bei weitem nicht so dunkel gefärbt wie die durch Druckoxydation der Steinkohlen, Braunkohlen, des Torfes und der Hölzer und insbesondere des Lignins erhaltenen Lösungen. Auch konnten durch Ansäuern keine huminsäureartigen Substanzen gefällt werden. Eine Oxy-

dation zu Huminsäuren, wie sie früher beim Holz[1]) und weiter unten beim Lignin festgestellt wurde, findet also bei der Cellulose nicht statt.

Die Geschwindigkeit der Oxydation war hauptsächlich wohl infolge des ungleichmäßigen Arbeitens der Pumpe recht wechselnd, so daß bei den verschiedenen Versuchen nach 12 bis 14 Stunden noch 19 bis 90 g ungelöster Rückstand vorhanden war. Dieser Rückstand zeigte ein von der ursprünglichen Cellulose abweichendes Aussehen. Er war graubraun und nach dem Trocknen hart wie etwa Kokosnußschale. Im Vergleich zur ursprünglichen Cellulose besaß er einen etwas niederen Kohlenstoffgehalt, was vielleicht auf die Bildung von Oxycellulosen zurückzuführen ist. Jedenfalls löste sich ein Teil der Substanz in heißer 10prozentiger Natronlauge und wurde daraus durch Salzsäure als heller, flockiger Niederschlag wieder ausgeschieden. Die Verbrennung zweier zunächst 3mal mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion behandelter und im Toluolbad unter 20 mm Druck getrockneter Rückstände ergab 42,3 und 42,9 % Kohlenstoff, also etwas weniger als die verwandte Cellulose enthielt.

Die bei der Oxydation erhaltenen Lösungen waren klar und gelbrot bis rotbraun gefarbt. Da sie einen schwach aldehydartigen Geruch zeigten, wurden die ersten 30 ccm abdestilliert.

Das Destillat roch stark nach Formaldehyd, daneben etwas basisch und gab mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Eisenchlorid und konz. Salzsäure eine schwache Rotfarbung, die später in Orange umschlug[2]). Es tritt also Formaldehyd als ein Zwischenprodukt der Druckoxydation der Cellulose auf. Eine Prüfung auf Äthylalkohol und Aceton war dagegen negativ.

In einem kleinen, am Kuhler des Autoklaven befestigten Abscheider, der von dem abblasenden Gas durchstromt wurde und die mitgerissenen Tröpfchen auffing, sammelte sich im Laufe der Oxydation eine wassrige Emulsion an, aus der bei 4 Versuchen durch Ausäthern zusammen 2,9 g eines gelbrot gefarbten, basisch und zugleich schwach esterartig riechenden Öles gewonnen werden konnten. Bei der Destillation desselben gingen geringe Mengen bis 190° über, welche denselben Geruch zeigten wie das ursprungliche Öl. Der Anteil von 190 und 230° roch etwas zersetzt. Da

[1]) Abh Kohle 4, 342 (1919)

[2]) Vergl Beilstein, 4 Aufl. (1918), Bd 1, S 571

ähnliche Öle bei allen Druckoxydationen erhalten werden, liegt die Annahme nahe, daß es sich um Oxydationsprodukte des Öles handelt, das zum Schmieren der Kolbenachse der Pumpe verwandt wird und in geringer Menge in den Autoklaven gelangt sein kann[1]).

Bei vier Druckoxydationen von je 500 g Cellulose blieben insgesamt 218 g bei 105° getrockneter Substanz ungelöst zurück. Rechnet man dieselbe als unveränderte Cellulose, eine Annahme, die nach der obigen Analyse zum Zweck dieser Berechnung berechtigt erscheint, so waren von den angewandten 1628 g trockener Cellulose 1410 g (= 1732 g der angewandten noch wasserhaltigen Cellulose) oxydiert worden. Aus der Kohlensäurezahl der Lösung ergab sich, daß daraus 11,7 Äquivalente Säuren gebildet worden waren.

Um nun zunächst die Menge der flüchtigen Säuren zu ermitteln, wurde eine 100 g in Lösung gegangener (feuchter) Cellulose entsprechende Menge Lösung ($^1/_{17,3}$) mit Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen 0,303 Äquivalente flüchtige Säuren über. Von den 11,7 Äquivalenten Säure waren also 5,25 Äquivalente wasserdampfflüchtige Säuren, und zwar bestanden dieselben aus Ameisensäure und Essigsäure.

Beim Eindampfen der mit Dampf ausgeblasenen Lösung schied sich ein gelblich gefärbtes, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz ab, das durch die Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung und das charakteristische Kalksalz als Natriumoxalat gekennzeichnet wurde.

Ein Versuch, eine Gruppe von Säuren durch Fällung mit Bleiazetat in essigsaurer Lösung und Zersetzen des Bleiniederschlages zu gewinnen, ergab in der Hauptsache Bleioxalat, dessen Vorherrschen das Auffinden geringer Mengen anderer Säuren erschwerte. Wir dampften daher die angesäuerte ursprüngliche Lösung zur Entfernung der flüchtigen Säuren ein, nahmen mit Wasser auf, dampften wieder ein und ätherten dann erschöpfend aus. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung schied sich ein gelber, körniger Körper A (2 g) ab. Als der zähflüssige Ätherrückstand in wenig Wasser gelöst wurde, blieb ein hellgelber, pulveriger Körper B (1,6 g) zurück. Beide Körper, sowohl der in Äther wie der in Wasser schwerlösliche, sublimierten beim Erhitzen ohne zu schmelzen als weißer Staub. Sie wurden in wässeriger Lösung mit etwas Tierkohle gekocht

[1]) Diese Vermutung hat sich bestätigt, denn seitdem die Stopfbüchse der Kolbenstange verbessert worden ist, sammelt sich kein Öl mehr in der Vorlage an

und schieden sich dann aus der fast farblosen Lösung in weißen undeutlichen Nadelbüscheln aus. Ihr Schmelzpunkt war je nach der Art des Erhitzens verschieden. Auf die gewöhnliche Weise im Schwefelsäurebad im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, schmolz der Körper A bei 274° unter Bräunung, der Körper B ebenfalls bei 274°; beide nach vorherigem Feuchtwerden. Bei schnellerem Erhitzen im auf 280° vorgewärmten Bad lag der Schmelzpunkt bei beiden bei 293°. Aus den folgenden Analysen und aus den chemischen Eigenschaften der Säuren ging hervor, daß in beiden Fällen Fumarsäure vorlag. Dieselbe soll nach Michael[1]) im vorgewärmten Bad im zugeschmolzenen Röhrchen bei 286—287° schmelzen, im auf 282° vorgewärmten Bad bei 287—288°. In schwefelsaurer Lösung wurde die Säure außerordentlich leicht durch Permanganat oxydiert, auch in alkalischer Lösung trat mit Permanganat Oxydation ein. In wässeriger Lösung nahm die Säure beim Stehen mit Brom im Sonnenlicht reichlich Brom auf. Ihre wässerige Lösung gab mit Calciumacetat keinen Niederschlag. Als wir die wässerige Lösung der Säure mit überschüssigem Calciumkarbonat kochten und das Filtrat eindampften, schieden sich beim Eindampfen kristallinische Krusten aus, die in Wasser und auch in verdunnter Essigsäure sehr schwer löslich waren[2]). Mit Bariumacetat schieden sich beim Erwarmen kleine sternförmig zu Gruppen vereinigte Kristalle aus, die sehr schwer löslich waren. Bleiacetat bewirkte auch in sehr verdünnter Lösung die Ausscheidung langer, dünner Nadeln, die beim Kochen in derbere Kristalle verwandelt wurden. Aus der heißgesättigten Lösung schied sich das Bleisalz beim längeren Stehen in langen, dünnen Prismen wieder aus. Das Natriumsalz der Säure gab mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag. Merkurinitrat fällte in der Hitze einen mikrokristallinischen Niederschlag von Merkurifumarat, der durch Zusatz von ein wenig Kaliumchlorid leicht in Lösung ging[3]). Auf Zusatz von Kupferacetat zur wässerigen Lösung der Säure fiel das Kupfersalz als hellblauer, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag aus[4]).

Die ersten Analysen (I) zeigten, daß die Präparate noch nicht ganz rein waren. Wir unterwarfen daher die Säuren einer

[1]) B. 28, 1631 (1895).
[2]) Vergl. Rieckher, A. 49, 39 (1844).
[3]) Vergl. Biilmann, B. 35, 2577 (1902).
[4]) Vergl. Rieckher, l. c. S. 44.

nochmaligen Sublimation, indem wir das Sublimat in 3 Stufen, zuerst übergehender, mittlerer und zuletzt übergehender Anteil, auffingen. Die mittlere Stufe wurde analysiert. Die Zahlen (II) stimmten nunmehr gut sowohl für A wie für B auf Fumarsäure.

Analysen des Präparates A. I. 3,502 mg Sbst.: 5,350 mg CO_2, 1,100 mg H_2O. — II. 5,427 mg Sbst.: 8,250 mg CO_2, 1,690 mg H_2O.

$C_4H_4O_4$ (116,05).	Ber.	C 41,38,	H 3,47,
	Gef.	„ I. 41,68,	„ I. 3,52,
		„ II. 41,47,	„ II. 3,48.

Titration. I. 8,667 mg Sbst.: 7,14 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,42 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 6,72 ccm $^n/_{45}$ NaOH. — II. 2,942 mg Sbst.: 2,72 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,45 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 2,27 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. für Fumarsäure: Ber. 58,02, gef. I. 58,04, II. 58,32.

Analysen des Präparates B. I. 3,833 mg Sbst.: 5,875 mg CO_2, 1,231 mg H_2O. — II. 5,766 mg Sbst.: 8,775 mg CO_2, 1,773 mg H_2O.

$C_4H_4O_4$ (116,05).	Ber.	C 41,38,	H 3,47,
	Gef.	„ I. 41,82,	„ I. 3,59,
		„ II. 41,52,	„ II. 3,44.

Titration. I. 8,646 mg Sbst.: 7,32 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,45 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 6,87 ccm $^n/_{45}$ NaOH. — II. 5,661 mg Sbst.: 5,08 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,70 ccm $^n/_{45}$ HCl, also verbraucht 4,38 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. für Fumarsäure: Ber. 58,02, gef. I. 58,63, II. 58,32.

Aus den übrigen gelbroten, öligen, ausgeätherten Säuren haben wir vorläufig weiter keine einheitlichen Verbindungen gewonnen.

Aufrechnung.

		Aus 100 g trockener Cellulose
Angewandt trockene Cellulose . .	1628 g	
Ungelöst gebliebener Rückstand . .	218 g	**13,4 g**
Gebildete Säuren	11,7 Äqu.	**0,90 Äqu.**
Davon mit Dampf flüchtig	5,25 Äqu.	**0,32 Äqu.**
Oxalsäure	nicht bestimmt	—
Fumarsäure	3,6 g	**0,22 g**

II.

Für einen zweiten Versuch verwendeten wir ligninfreie Cellulose (Schwedisches Filtrierpapier Nr. 1 von Schleicher u. Schüll), die keine Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure gab. Wir oxydierten insgesamt 1500 g Cellulose (= 1365 g trockener Cellulose) und zwar in 3 Anteilen in Gegenwart von insgesamt 6500 ccm $2^1/_2$ n. Sodalösung bei 200° in der Art und Weise wie oben beschrieben. Der schließlich noch ungelöste Anteil war braun gefärbt und nach dem Absaugen schlüpfrig breiartig. Er wog nach dem Trocknen 51 g. Aus der CO_2-Zahl 12,2 der auf das Volumen der angewandten Sodalösung gebrachten Lösung ergab sich, daß insgesamt 48% der Soda durch gebildete Säuren verbraucht, also von letzteren insgesamt 7,8 Äquivalente vorhanden waren. Um zunächst festzustellen, ob überhaupt größere Mengen von anderen Säuren außer flüchtigen Säuren und Oxalsäure entstanden waren, bestimmten wir die Menge dieser beiden.

In $^1/_{100}$ der Lösung wurde die Menge der flüchtigen Säuren durch Wasserdampfdestillation und Titration des Destillates zu 0,0645 Äquivalenten bestimmt, so daß insgesamt 6,45 Äquivalente vorhanden waren. In dem 50. Teil des Destillates wurde die Ameisensäure auf die bekannte Art durch Fällung mit Quecksilberchlorid bestimmt, wobei wir 0,0140 g Quecksilberchlorür erhielten. Von den 6,45 Äquivalenten flüchtiger Säuren waren also nur 6,8 g oder 0,148 Äquivalente Ameisensäure. Die weitaus überwiegende Menge bestand aus Essigsäure. Zur Bestimmung der Oxalsäure wurden 2 ccm der ursprünglichen Lösung mit Essigsäure angesäuert und siedend mit Calciumacetat gefällt. Das Calciumoxalat wurde nach $^1/_2$stündigem Absetzen in der Wärme abgesaugt, ausgewaschen und in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. In der gesamten Lösung waren 1,456 Äquivalente Oxalsäure enthalten.

Wir haben somit an Säuren gefunden:

Wasserdampfflüchtige Säuren	6,45	Äquivalente
Oxalsäure	1,456	„
zusammen	7,906	Äquivalente.

Aus der CO_2-Zahl berechnen sich, wie oben angegeben, 7,8 Äquivalente. Wenn auch die Bestimmung der Säuremenge aus der CO_2-Zahl keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen kann und nur gut angenäherte Werte gibt, so zeigt doch die ungefähre

Übereinstimmung des hieraus berechneten Betrages an Säure mit dem Summenwerte von flüchtigen Säuren und Oxalsäure, daß andere Säuren nur in geringer Menge vorhanden waren.

Beim Eindampfen von $^3/_4$ der gesamten Urlösung schieden sich zunächst rotgelbe, nach dem Trocknen bei 105° gelblichweiße Krusten (74 g) ab, deren Gehalt an Natriumoxalat titrimetrisch bestimmt wurde, indem die Oxalsäure zunächst als Calciumoxalat gefällt und letzteres mit Kaliumpermanganatlösung titriert wurde. In 0,1785 g waren 0,1118 g oder 62,6 % Natriumoxalat enthalten.

Bei den Kohlen und beim Lignin gewannen wir die aus wässriger Lösung sehr schwer ausätherbaren Säuren, indem wir die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzten, eindampften und den Rückstand ausätherten. Bei der Cellulose konnte dies Verfahren jedoch nicht angewandt werden, da beim Eindampfen offenbar Zersetzung und Polymerisation der Säuren eintrat. Die Lösung färbte sich dunkel und nahm einen eigentümlichen Geruch an. Wir verzichteten daher auf das vollständige Eindampfen und ätherten $^1/_{16}$ der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Abblasen der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf und starkem Einengen 6 mal mit viel Äther aus. Aus dem roten, öligen Abdampfrückstand (9,6 g) schied sich ein gelber, kristallinischer Körper aus, der mit wenig Äther gewaschen wurde, 0,79 g. In der Gesamtlösung waren also etwa 10 g davon enthalten. Daß die Substanz aus mindestens zwei verschiedenen Verbindungen bestand, zeigte die Sublimation, die wir unter einem Druck von 20 mm ausführten. Zunächst wurde alles bei 100—185° einmal sublimiert. Dabei blieb nur ein geringer dunkler Rückstand. Das Sublimat wurde einer zweiten stufenweisen Sublimation unterworfen. Dabei sublimierte ein Teil (I) bei 100—130°, die übrige Menge (II) bei 150—180°.

Sublimat I. Der bei 100—130° sublimierende Anteil lieferte bei weiterer Sublimation zwischen 85 und 105° ein Sublimat von langen Prismen, die bei 115° feucht wurden und bei 118—119° schmolzen, und bei der Sublimation bei 105—130° eine sehr geringe Menge eines dichteren Sublimates, das bei 182° feucht wurde und bei 184° schmolz.

Ein Teil des bei 118—119° schmelzenden Sublimats wurde noch einmal sublimiert und schmolz dann bei 118,8—119,9°. Die Analyse ergab folgende auf Bernsteinsäureanhydrid (Schmp 119,6°) stimmende Zahlen.

5,838 mg Subst.: 10,250 mg CO_2, 2,063 mg H_2O.
4,316 mg Subst.: 7,580 mg CO_2, 1,610 mg H_2O.
$C_4H_4O_3$ (100,05). Ber. C 48,00, H 4,03,
Gef. C 47,90, 47,91. H 3,95; 4,17.

Titration. 6,547 mg Subst.: 6,91 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 1,05 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 5,86 ccm $^n/_{45}$ NaOH

Äqu.-Gew. für Bernsteinsäureanhydrid Ber. 50,02, gef. 50,27. Der andere Teil des Sublimats wurde aus Chloroform, worin es in der Kalte schwer, in der Hitze leicht löslich war, umgelöst und nochmals sublimiert. Dabei wurde es in Form schon ausgebildeter, vielflächiger, derber Kristalle erhalten, die bei 119—119,6° schmolzen. In Natriumbikarbonatlösung loste sich die Verbindung langsam unter Kohlensäureentwicklung. Mit Resorcin und Chlorzink geschmolzen gab sie in geringster Menge starke Fluoresceïnreaktion. Die folgende Analyse zeigt, daß ebenfalls Bernsteinsäureanhydrid vorlag.

4,815 mg Subst.: 8,510 mg CO_2, 1,715 mg H_2O.
5,767 mg Subst.: 10,170 mg CO_2, 2,140 mg H_2O.
$C_4H_4O_3$ (100,05). Ber. C 48,00, H 4,03,
Gef. C 48,22, 48,11. H 3,99; 4,15.

Titration. 5,459 mg Subst.: 5,20 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,27 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 4,93 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. für Bernsteinsäureanhydrid: Ber. 50,02, gef. 49,83. Die geringe Menge des oben erwähnten, bei 184° schmelzenden Sublimates war vermutlich Bernsteinsäure, deren Schmelzpunkt zwischen 181 und 185° angegeben wird[1]).

Sublimat II. Die Hauptmenge des Sublimates sublimierte von 150—180° in weißen, kugeligen Aggregaten, die nochmals sublimiert in 2 Anteilen erhalten wurden. Der leichter fluchtige Anteil zeigte, auf die gewohnliche Art im Schwefelsaurebad im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, den Schmelzpunkt 274°, im auf 280° vorgewarmten Bad den Schmelzpunkt 290—293°. Beim Schmelzen braunte sich die Substanz. Die Analyse lieferte auf Fumarsaure stimmende Zahlen

3,749 mg Subst. 5,720 mg CO_2, 1,205 mg H_2O.
$C_4H_4O_4$ (116,05). Ber C 41,38, H 3,47,
Gef. C 41,62, H 3,60

[1]) Beilstein (1920), Bd 2, S 603

Titration. 9,258 mg Subst.: 7,88 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,70 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 7,18 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. für Fumarsäure: Ber. 58,02, gef. 58,02.

Die wässrige Lösung der Säure lieferte auf Zusatz von Bleiacetat die charakteristischen langen Nadeln des Bleifumarats.

Der schwerer flüchtige Anteil schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen im Schwefelsäurebad erhitzt bei 276°, im auf 280° vorgewärmten Bad bei 295° ebenfalls unter Bräunung. Derselbe gab zwar eine annähernd auf Fumarsäure stimmende Analyse, nämlich 42,49% C, 3,50% H und als Aquivalentgewicht 57,59. Jedoch fiel beim Zusatz von Bleiacetat zur wässrigen Lösung der Saure fast gar kein Niederschlag aus, so daß wir annehmen müssen, daß wir es hier im wesentlichen mit einer anderen Säure zu tun hatten.

Aus dem öligen Produkt, aus dem sich diese beiden Körper abgeschieden hatten, wurden vorläufig keine weiteren Verbindungen isoliert.

Aufrechnung.

		Aus 100 g trockener Cellulose
Angewandt:		
Trockene Cellulose	1365 g	
Erhalten:		
Ungelöster Rückstand	51 g	**3,7 g**
6,45 Äquivalente flüchtiger Säuren,		
darin 0,15 Äquivalente Ameisensäure	6,9 g	**0,51 g**
6,30 „ Essigsäure .	378,0 g	**27,7 g**
1,46 Äquivalente Oxalsaure	65,6 g	**4,8 g**
durch Äther extrahierbare Säuren . .	124,8 g	**9,1 g**
daraus erhalten Fumarsaure und Bernsteinsäure . . . . etwa	10 g	**etwa 0,7 g**
An Säuren erhalten	575,3 g	**42,11 g**

Mülheim-Ruhr, Januar 1921.

23. Über den chemischen Abbau von Lignin durch Druckoxydation.

Von

Franz Fischer, Hans Schrader und **Wilhelm Treibs.**

Unseres Wissens sind in der Literatur über den oxydativen Abbau des Lignins größere Arbeiten nicht veröffentlicht worden; nur hin und wieder finden sich kürzere Bemerkungen über die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel. Wahrscheinlich ist dies auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Lignin gleich der Cellulose durch Oxydation sehr leicht weitgehend abgebaut wird, und man an niedermolekularen Spaltstücken im wesentlichen Essigsäure, Oxalsäure und ähnliche Verbindungen findet, welche keinen Rückschluß auf den ursprünglichen Bau des Ligninmoleküls gestatten.

Gegenüber diesen Tatsachen hat sich der oxydative Abbau durch Druckoxydation beim Lignin und, wie aus den folgenden Arbeiten zu ersehen ist, auch bei den Kohlen als ganz besonders vorteilhaft insofern erwiesen, als es dabei gelingt, vom angewandten Ausgangsmaterial beträchtliche Anteile in charakteristische Abbauprodukte überzuführen. Es betrug nämlich die Menge der mit Wasserdampf nichtflüchtigen Säuren, die sich durch Äther aus der durch langandauernde Druckoxydation erhaltenen hellen Lösung nach dem Ansäuern ausziehen ließen, nahezu 30 % der oxydierten Ligninmenge. Mit der Trennung dieses Säuregemisches in einzelne definierte Verbindungen haben wir begonnen und bisher darin Mellithsäure und Benzolpentakarbonsäure, also zwei Benzolderivate, gefunden, die sich auch, worauf wir schon jetzt ausdrücklich hinweisen möchten, unter den Abbauprodukten der Braunkohle und Steinkohle finden. Über weitere Bestandteile des Gemisches hoffen wir später berichten zu können.

Aber nicht nur die Endstufen der Oxydation, sondern auch schon die Beobachtungen, die sich über den Verlauf des Abbaues des Lignins darboten, waren von weitgehendstem Interesse für die Aufklärung der Ergebnisse, die bei der Druckoxydation der Cellulose, des Holzes und der Braun- und Steinkohle erhalten worden waren. Wenn man das Lignin in Gegenwart von Sodalösung bei 200° der Druckoxydation unterwirft, so geht es zunächst mit tiefbrauner Farbe in Lösung und beim Ansäuern scheiden sich daraus

große Mengen von braunen huminsäureartigen Stoffen ab. Diese alkalische Huminsäurelösung nimmt sehr begierig Sauerstoff auf, was daran erkennbar ist, daß der in dieser Stufe der Druckoxydation den Autoklaven durchströmenden Luft aller oder fast aller Sauerstoff entzogen wird. Besonders auffällig kann man diese Oxydierbarkeit beobachten, wenn man die braunen Ligninlösungen, die man durch Erhitzen von Lignin mit Alkalilauge auf 200° erhält[1]), der Druckoxydation unterwirft. Schon bei 100° nämlich absorbieren dieselben den gesamten Sauerstoff der zugeführten Luft.

Der zweite Teil dieser Arbeit, welcher von der Aufarbeitung einer weitgehend oxydierten Ligninlösung handelt, zeigt, daß die bei der Oxydation zunächst entstehenden Huminsäuren, die in ihrem Molekül jedenfalls Benzolkerne, vielleicht auch noch andere Ringgebilde und ferner wohl auch aliphatische Seitenketten enthalten, bei weiterer Oxydation zu Benzolkarbonsäuren abgebaut werden, ähnlich wie z. B. Naphtalin oder o-Xylol in Phtalsäure übergehen[2]).

In einer früheren Arbeit wurde die Erklarung in Aussicht gestellt, daß zwar die Holzarten bei der Oxydation Humussäuren liefern, nicht aber die Cellulose[3]). Diese Erklärung liegt nunmehr auf der Hand: Es ist eben, wie damals schon vermutet wurde, lediglich das Lignin, welches bei der Oxydation die Huminsäuren liefert. Vergegenwartigt man sich, daß die jüngeren Kohlen zu einem beträchtlichen Teil aus Huminsauren bestehen und nimmt an, daß auch diese Huminsauren nur aus dem Lignin stammen, so ist damit der Grundgedanke für eine neue Theorie von der Entstehung der Kohlen gegeben[4]), auf die an dieser Stelle nur hingewiesen sei.

Wir verwandten zu den Versuchen ein Lignin, das aus Holz nach der Methode von Willstätter und Zechmeister durch Behandeln mit hochkonzentrierter Salzsäure hergestellt war, und das wir der Goldschmidt A.-G. in Essen verdankten. Dasselbe hatte folgende Elementarzusammensetzung: 60,6 % Kohlenstoff, 4,5 % Wasserstoff, 12,6 % Wasser und 3,3 % Asche. Ein spater von

[1]) Vergl. dieses Buch, Arbeit Nr. 31.

[2]) Vergl. Abh. Kohle 4, 310 (1919)

[3]) Abh. Kohle 4, 359 (1919)

[4]) Vergl. Franz Fischer und Hans Schrader, Über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle 1921. Verlag W. Girardet, Essen. Siehe auch Brennstoff-Chemie 2, 37 (1921), dieses Buch, Arbeit Nr. 46, 47 und 48

derselben Firma übersandtes Lignin, das wir für den in Teil II dieser Arbeit beschriebenen Versuch verwandten, enthielt viel mehr Mineralbestandteile, hauptsächlich Sand, der wohl bei der Herstellung oder Lagerung dazu gekommen war.

I. Schwach abgebautes Lignin.

Um zunächst den Gang der Oxydation und die Menge der sich anfangs bildenden Säuren zu ermitteln, schüttelten wir 25 g Lignin in 75 ccm $2\frac{1}{2}$ n. Sodalösung mit etwa 200 ccm Luft unter 50 Atm. Druck 3 mal 2—3 Stunden bei 200°. Der Kohlensäuregehalt des Gases betrug im ganzen 4 l, die 2,1 g Kohlenstoff entsprechen Aus der CO_2-Zahl der Lösung ergab sich, daß 54 % der anfangs vorhandenen Soda durch gebildete Säuren zersetzt worden waren; das sind also 0,101 Äquivalente. Das Reaktionsprodukt war eine tiefbraune, auch in dünnen Schichten undurchsichtige Lösung von ziemlich starkem, eigentümlichen Geruch. Es waren noch 11 g ungelöstes Lignin vorhanden. Letzteres war dunkler als vor dem Versuch. Die Verbrennung der bei 140° getrockneten Substanz ergab 61,1 % C und 4,4 % H. Eine wesentliche Änderung in der prozentischen Zusammensetzung war also nicht eingetreten.

Durch Wasserdampfdestillation der alkalischen Lösung wurden 0,15 g eines durchdringend ätherisch riechenden Öles erhalten In den ersten Anteilen des Destillates konnte nach Oxydation mit glühendem Kupferoxyd Methylalkohol nachgewiesen werden. wir führten die Prüfung derart aus, daß wir nach Mulliken und Scudder[1]) zur Lösung 1 Tropfen Resorcinlösung hinzufügten und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig überschichteten, wobei sich an der Berührungsstelle eine rosenrote Zone bildete.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Methylalkohols durch Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins erfolgt ist. Wie wir an anderer Stelle[2]) gezeigt haben, beginnt diese Verseifung bei der Druckerhitzung von Lignin mit 5 n. Kalilauge bei etwa 200°; bei 300° ist sie nach kurzem Erhitzen nahezu vollständig.

Beim Eindampfen der Lösung machte sich schwacher Vanillingeruch bemerkbar. ferner schied sich eine schwarzbraune Masse ab. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurden die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abgeblasen (0,018 Äquivalente). Wir

[1]) Am. 21, 267 (1899), 24, 444 (1900)

[2]) Dieser Band, Arbeit Nr. 31.

konnten in denselben reichliche Mengen von Ameisensäure durch Quecksilberchloridreagens und von Essigsäure durch Überführen in den Essigester nachweisen.

Im Kolben blieben bei der Wasserdampfdestillation schwarze Massen zurück, die heiß abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden und dann wie grob gepulverte Kohle aussahen (2,4 g). Sie hatten den Charakter von Huminsäuren, indem sie sich in Laugen mit tiefdunkler Farbe lösten und durch Säuren oder Kochsalzlösung wieder gefällt wurden.

Der von den Huminsäuren abfiltrierte Rückstand der Wasserdampfdestillation war eine bordeauxrote Flüssigkeit, die sehr stark nach Vanillin roch. Wir erhielten daraus durch Ausäthern ein gelbrotes, zunächst öliges, dann erstarrendes saures Produkt (0,75 g) von starkem vanilleartigen Geruch, der sich besonders intensiv beim Erhitzen bemerkbar machte. Aus dem durch Eindampfen erhaltenen Rückstand der ausgeätherten Lösung konnten durch weiteres Ausäthern noch 0,3 g eines gelben, stark riechenden Öles erhalten werden, aus dem sich nach längerem Stehen Nädelchen abschieden.

Aufrechnung: Aus 25 g Lignin (wasser- und aschehaltig) wurden durch 2—3stündige Druckoxydation bei 200° in Gegenwart von $2^1/_2$ n. Sodalösung erhalten:

Ungelöstes Lignin	11 g
C als CO_2 entwichen	2,1 g
Neutrales Öl	0,15 g
Methylalkohol	nicht bestimmt
Säuren insgesamt	0,101 Äquivalente
davon mit Dampf flüchtig (hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure)	0,0185 Äquivalente
Huminsäuren	2,4 g
Ätherlösliche, nicht flüchtige Säuren . . .	1,05 g.

II. Stark abgebautes Lignin.

Das rohe Lignin wurde von reichlich darin vorhandener Salzsäure durch Auswaschen mit Wasser, Kochen mit wenig Ammoniak und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und der Bläuung von Lackmuspapier befreit und bei etwa 70° getrocknet. Davon wurden 2 Portionen von je 750 g auf Grund des zuvor beschriebenen Versuches mit je $2^1/_2$ l $2^1/_2$ n. Sodalösung bei 200° im Pumpautoklaven druckoxydiert. Die anfangs selbst in dünnen Schichten undurchsichtige Lösung, aus der durch Kochsalzlösung Ausflockung

der Huminsäuren erfolgte, wurde nach 10stündiger Oxydation tiefrot und war nun in dünnen Schichten, nach 20 Stunden auch in dicken Schichten durchsichtig. Die CO_2-Zahl fiel von 10,5 nach 6 Stunden fast linear auf 5,4 nach 30 Stunden. Die Lösungen der beiden vereinigten Versuche wurden nach dem Einengen auf 3,6 l weiteroxydiert und waren nach $32^1/_2$ Stunden gelbrot, nach $40^1/_2$ Stunden rötlich gelb, während die CO_2-Zahl infolge vollständiger Oxydation eines Teiles der Säuren bis zum Kohlendioxyd und damit verbundener Rückbildung von Soda wieder anstieg und nach $40^1/_2$ Stunden nach Verdünnen auf das ursprüngliche Volumen 7,8 betrug. Es waren also 62 % der vorhandenen Soda oder 7,75 Äquivalente durch entstandene Säuren verbraucht worden. Der ungelöste Rückstand von 100 g bestand größtenteils aus Sand, der, wie eingangs erwähnt, von der Fabrikation herrühren mußte.

Es war zunächst von größter Bedeutung festzustellen, ob im Gegensatz zum Ergebnis der Druckoxydation der Cellulose ...
flüchtigen Sauren und Oxalsäu...
Säuren gebildet waren. Wir säuerten ...
liche Volumen von 5 l gebrachten Urlosung mit Schwe...
und bliesen die wasserdampfflüchtigen Säuren mit Wasserdampf ab, wobei wir 0,0508 Äquivalente erhielten. Insgesamt waren also 2,54 Äquivalente entstanden.

Um festzustellen, ob bei der Druckoxydation bereits Benzoesäure gebildet wird, oder ob dieselbe erst bei der in einer späteren Arbeit[1]) beschriebenen Druckerhitzung der Losung durch Entkarboxylierung mehrbasischer Benzolkarbonsäuren entsteht, destillierten wir nochmals von 500 ccm Urlosung die fluchtigen Säuren ab. Aus dem neutralisierten und zur Trockne gedampften Destillat gewannen wir die Sauren durch Ansauern und Ausäthern. Die flüssigen, nach Essigsaure riechenden Sauren wurden im Vakuum uber Kaliumhydroxyd abgedunstet; dabei hinterblieb nur ein oliger, fast geruchloser, nicht erstarrender Ruckstand, in dem Benzoesaure nicht nachzuweisen war.

In 4 ccm der ursprunglichen Losung wurde nach Ansauern mit Essigsäure die Oxalsaure kochend als Calciumoxalat gefallt und mit Kaliumpermanganatlosung titriert, wobei 18,5 ccm $^n/_{10}$ verbraucht wurden. In der Gesamtlosung von 5000 ccm waren also 2,31 Aquivalente Oxalsaure vorhanden. Wir fanden·

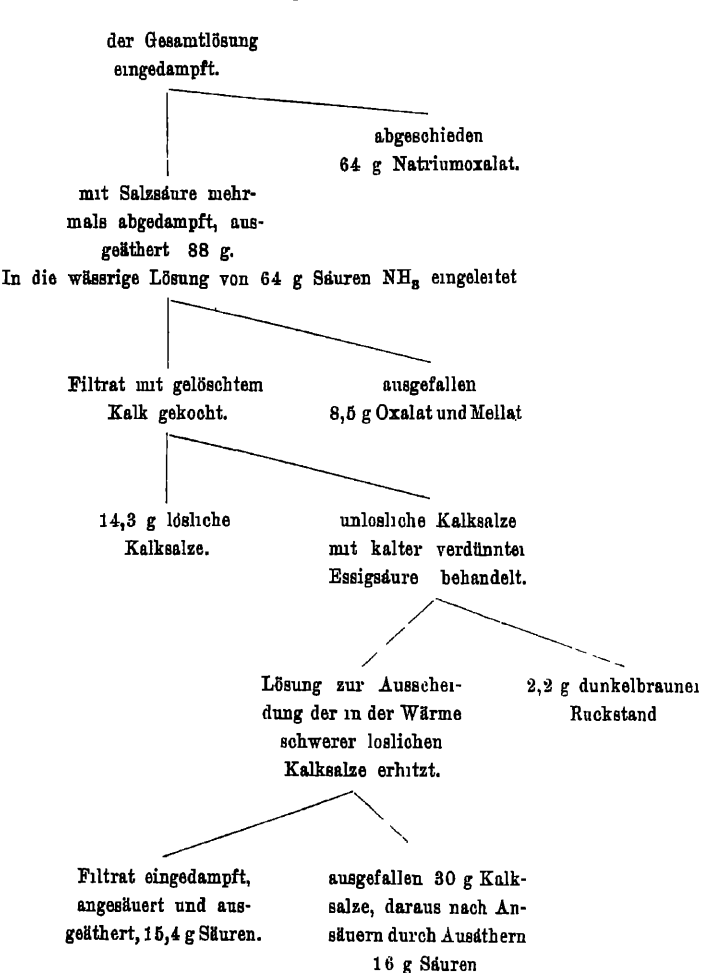
[1]) S 311

Mit Dampf flüchtige Säuren = 2,54 Äquivalente
Oxalsäure = 2,31 „
zusammen 4,85 Äquivalente.

Dn durch die CO_2-Bestimmung die gesamte Menge der ge- Säuren zu 7,75 Äquivalenten festgestellt worden war, 'n Gegensatz zur Art der Abbauprodukte der außer flüchtigen Säuren und Oxalsäure noch erhebliche ..derer Säuren vorhanden sein.

Trennung der nicht flüchtigen Säuren in Gruppen.

farbeitung geschah nach folgendem Schema, worin gleich- ..altenen Mengen der einzelnen Gruppen angegeben sind:



Wir dampften $^1/_8$ der Gesamtlösung ein, wobei sich zunächst ein harter, gelbroter Körper in kugeligen Krusten abschied (64 g), der, wie eine Titration ergab, fast reines oxalsaures Natrium war. Die eingedampfte Lösung wurde nach Ansauern mit Salzsäure mehrmals zur Trockne gedampft, um die flüchtigen Säuren zu entfernen, und die konzentrierte Flüssigkeit ausgeäthert. Der rote, zähflüssige Ätherrückstand (88 g) schied nach einigem Stehen große Oxalsäurekristalle aus. 64 g desselben wurden in ziemlich viel Wasser aufgelöst und in die Lösung Ammoniak eingeleitet, um neben der noch vorhandenen Oxalsäure etwa gebildete Mellithsäure als Ammonsalz zu fällen. Nach dem Sättigen schieden sich beim Abkühlen Nadeln und Prismen aus, die nach 2tägigem Stehen abgesaugt und mit konzentriertem kalten Ammoniak gewaschen und bei 100° getrocknet wurden (8,5 g). Dieselben gaben die Euchronreaktion sehr stark, enthielten also viel Mellithsäure. Da die Hauptmenge des Ammoniaksalzes aus Ammonoxalat bestand, wurde eine abgewogene Menge in verdünnter Essigsäure gelöst und heiß mit Calciumacetat gefällt. In den gefällten, bei 170° getrockneten und gewogenen Kalksalzen wurde die Oxalsäuremenge durch Titration mit $^n/_{10}$ Kaliumpermanganat bestimmt. Aus der Differenz konnte dann die Menge der Mellithsäure ermittelt werden unter der Voraussetzung, daß andere schwerlösliche Ammoniumsalze nicht zugegen waren.

Angewandt: 0,1820 g Ammonsalz;

gefällte Kalksalze	0,1482 g
durch Titration ermitteltes oxalsaures Calcium	0,1162 g
mellithsaures Calcium	0,0320 g.

Es müssen also im ganzen in der ursprünglichen Lösung über 4,3 g Mellithsäure vorhanden gewesen sein.

Die Mutterlaugen der Ammonsalze wurden in verdünnter wässriger Lösung solange mit gelöschtem Kalk gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr eintrat, dann noch 2mal mit größeren Mengen Wasser eingedampft und schließlich mit viel heißem Wasser digeriert und heiß abgesaugt. Die ungelösten Kalksalze wurden ebenfalls noch 2mal mit viel Wasser ausgekocht. Die gelben Filtrate, die die löslichen Kalksalze enthielten, wurden zur Trockne gedampft und bildeten dann eine körnige, gelbe Masse (14,3 g).

Diese sowie alle im Folgenden beschriebenen Kalksalze ließen sich auf folgende Weise auf die freien Säuren verarbeiten. Das Salz wurde zunächst in einem geringen Überschuß von Salzsäure gelöst und 2mal je eine Stunde mit viel Tierkohle gekocht. Die

entfärbte Lösung wurde dann mit Schwefelsäure versetzt, das abgeschiedene Calciumsulfat heiß abgesaugt und dieses Verfahren nach weiterem Einengen nochmals wiederholt. Die so erhaltenen eingeengten Lösungen wurden zunächst im Schütteltrichter und schließlich im Extraktionsapparat erschöpfend ausgeäthert.

Die wasserunlöslichen Calciumsalze wurden 3mal mit viel kalter verdünnter Essigsäure digeriert, wobei nur 2,2 g eines dunkelbraunen Rückstandes ungelöst zurückblieb. Diese in Essigsäure unlöslichen Kalksalze enthielten, wie eine Titration ergab, etwa 25 % Oxalat.

Unter den in essigsaurer Lösung befindlichen Kalksalzen waren solche, welche die auffallende Eigenschaft besaßen, in der Hitze schwerer löslich zu sein; aus der gesättigten Lösung fielen dieselben beim Erhitzen also zum Teil aus. Um dieselben zu gewinnen, verfuhren wir folgendermaßen. Die essigsaure Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich reichliche Mengen eines gut absetzenden gelben Pulvers abschieden, das heiß auf der Nutsche abgesaugt wurde, da es sich beim Erkalten wieder vollkommen löste. Es war nach dem Absaugen sofort pulverig Weitere Mengen konnten durch Kochen der Lösung abgeschieden werden. Sie waren im Gegensatz zu den ersten Anteilen etwas klumpig. Insgesamt wurden 30 g erhalten.

Auf die oben beschriebene Art wurde aus diesem Kalksalz die entsprechende Säure als gelbe, feste Masse (16 g) erhalten Sie schied sich aus ihrer Lösung in heißer konzentrierter Salpetersäure in Prismen, z. T. auch in festen, etwas gelben Krusten aus. Die Säure sinterte bei 215°, ging bei 220° unter Gasentwicklung hoch und war bei 230,5° klar geschmolzen.

Zur Identifizierung wurde die Säure nach der auf S. 258 näher angegebenen Methode in den Ester übergeführt und letzterer gereinigt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol lag sein Schmelzpunkt bei 145,5 –146,5°. Wie auch aus der nachstehenden Analyse hervorgeht, lag Benzolpentakarbonsäuremethylester vor.

4,942 mg Sbst.: 9,485 mg CO_2, 1,955 mg H_2O.

4,684 mg Sbst.: 9,000 mg CO_2, 1,940 H_2O.

$C_{16}H_{16}O_{10}$ (368,20). Ber. C 52,17, H 4,37,

Gef. „ 52,36, 52,42; „ 4,43; 4,62.

Das Filtrat des durch Erhitzen erhaltenen Kalksalzes, die in Essigsäure löslichen Kalksalze, wurde eingedampft, wobei sich gallertartige, dicke Häute abschieden. Da viel Calciumacetat

zugegen war, hatte eine Wägung keinen Zweck. Die daraus, wie oben beschrieben, erhaltenen freien Säuren waren halbfest und rotgelb, 15,4 g.

Die Salzrückstände, die nach Eindampfen von ein Drittel der gesamten bei der Druckoxydation erhaltenen Lösungen, Abdampfen des Salzrückstandes mit Salzsäure und Ausziehen mit Äther zurückgeblieben waren, enthielten noch reichliche Mengen organischer Säuren. Sie wurden mit 60prozentigem Alkohol ausgezogen, wobei wir eine dunkle Lösung erhielten. Der Alkohol wurde durch Abdampfen und Wasserdampfdestillation entfernt. Die Säuren, 35 g, waren nach dem Trocknen im Vakuum zahflüssig. Zu ihrer Aufarbeitung sind wir noch nicht gekommen. Als man ihre konzentrierte wässrige Lösung mit Ammoniak sättigte, fielen kristallisierte Ammonsalze (2,5 g) aus, die viel mellithsaures Ammonium, daneben auch Oxalat enthielten.

Aufrechnung: Aus 1500 g Lignin wurden durch 40stündige Druckoxydation bei 200° in Gegenwart von 2½ n. Sodalösung erhalten:

		Aus 100 g gelöstem Lignin entstanden:
Ungelöster Rückstand	100 g	
Insgesamt gebildete Säuren	7,75 Äqu.	**0,55 Äqu.**
Davon wasserdampfflüchtige Sauren .	2,54 "	**0,18 "**
Oxalsaure	2,31 "	**0,16 "**
Nicht fluchtige Säuren, aus der Differenz berechnet	2,90 "	**0,21 "**
Nicht fluchtige Säuren, durch Ausäthern erhalten	264 g	**18,9 g**
Davon Mellithsäure	4,3 "	**0,31 "**
In Wasser lösliche Kalksalze .	59,0 "	**4,2 "**
Säuren aus den in Essigsaure löslichen Kalksalzen	63,6 "	**4,5 "**
Säuren aus den in der Hitze schwer löslichen Kalksalzen (Benzolpentakarbonsaure)	66,0 "	**4,7 "**
Durch Ausziehen mit Alkohol erhaltene Säuren (darin u. a. Mellithsäure und Oxalsaure)	105 "	**7,5 "**

Diese Arbeiten uber die Druckoxydation des Lignins werden fortgesetzt mit dem Ziel der eingehenderen Ermittlung der verschiedenen Abbauprodukte.

Mulheim-Ruhr, Marz 1921.

24. Druckoxydation und Druckerhitzung von Huminstoffen aus Rohrzucker.

Von

Franz Fischer, Hans Schrader und **Wilhelm Treibs.**

Bekanntlich kann man bei der Einwirkung von Mineralsauren auf Zucker dunkelbraune, zum Teil in Alkali losliche Huminstoffe erhalten. Je nach den Bedingungen erhalt man mehr von den einen oder andern Stoffen, und zwar entstehen bei geringer Säurekonzentration vorwiegend alkalilösliche Huminsauren, bei höherer Konzentration dagegen alkaliunlösliche Huminstoffe. Diese Körper werden von vielen Autoren in eine Reihe gestellt mit den aus vermodernden Pflanzen entstehenden natürlichen Humusstoffen, obwohl, wie z. B. v. Lippmann[1]) sagt, „verschiedene Forscher sich ausdrücklich hiergegen ausgesprochen haben, und dies mit um so größerem Rechte, als selbst ihre Einheitlichkeit in fast allen Fällen noch eine fragwurdige ist.“ Auch Czapek[2]) ist der Meinung, „daß ein chemischer Vergleich der naturlichen und kunstlichen Humusstoffe wesentliche Unterschiede ergibt und deutliche Beziehungen zu den Zuckerhuminen bisher nicht zu Tage treten“. Diese Gleichstellung der Zuckerhuminstoffe mit den naturlichen Huminsäuren war eng verknupft mit der Annahme, daß die Muttersubstanz der naturlichen Huminstoffe die Cellulose und ahnliche Kohlehydrate seien. Eine Reihe von Arbeiten, die sich in diesem Bande befinden, haben jedoch neuerdings zu der Überzeugung geführt, daß nicht die Kohlehydrate, insbesondere die Cellulose, sondern vielmehr die Ligninstoffe die Muttersubstanzen der naturlichen Huminsäuren seien. Es war daher von besonderem Interesse festzustellen, ob die Zuckerhuminsauren in ihrem chemischen Aufbau den natürlichen Huminsäuren entsprechen, oder ob sie darin grund-

[1]) Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Braunschweig 1904, S 1244

[2]) Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Band 1, S 294

legende Unterschiede zeigen. Für diese Entscheidung schien uns die Methode, die wir mit großem Erfolg für den Abbau der Kohle verwandt haben, nämlich die Druckoxydation, sehr geeignet zu sein.

Druckoxydation.

Wir stellten die Huminstoffe in 2 Portionen durch 20 stündiges Kochen von je 600 g Rohrzucker mit 1500 ccm 20%iger Salzsäure nach Conrad und Guthzeit[1]) dar und gewannen je 160 g Huminstoffe. Dieselben waren in Alkalien fast ganz unlöslich, konnten jedoch, wie ein Vorversuch ergab, durch Schütteln mit 5 n. Sodalösung und Luft von 25 Atm. bei 250° mit tiefbrauner Farbe in Lösung gebracht werden.

Wir unterwarfen nun 250 g Huminstoffe mit 1000 ccm $2^1/_2$ n. Natronlauge und 500 ccm Wasser einer Druckoxydation von $8^3/_4$ Stunden bei 200°. Die CO_2-Zahl war nach dieser Zeit fast 0 geworden; es waren im ganzen also etwa 2,2 Äquivalente Säuren gebildet. Die erhaltene Lösung war rotbraun und klar. Beim Ansäuern von $^1/_8$ der Lösung mit Schwefelsäure schieden sich wenig braungelbe Flocken aus. Die durch Wasserdampfdestillation gewonnenen flüchtigen Säuren (0,27 Äquivalente) rochen intensiv nach Essigsäure und hinterließen beim Abdunsten im Vakuum ganz geringe Mengen eines festen Körpers. Aus dem Ruckstand der Wasserdampfdestillation wurden durch Ausäthern zähflüssige Massen gewonnen, die sich aus konzentrierter wässriger Lösung halbfest ausschieden. Sie wurden auf Ton abgestrichen. Die auf diese Weise von Öl befreiten Anteile sublimierten beim Erhitzen teilweise als weißer Staub. Durch $^1/_2$stundiges Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure wurde in geringer Menge ein Ester erhalten. der in breiten glanzenden Spießen kristallisierte, bei 51° schmolz und wahrscheinlich im wesentlichen Isophtalsauremethylester war

Druckerhitzung.

Da die Herausarbeitung einzelner Sauren aus dem oligen, durch Ausathern gewonnenen Gemisch, dessen Menge verhaltnismaßig gering war, recht schwierig erschien und in der Hauptsache anscheinend hohermolekulare Produkte entstanden waren, versuchten wir, ob durch Druckerhitzung die Aufarbeitung ebenso erleichtert

[1]) B 18, 439 (1885), 19, 2573, 2849 (1886)

werden könnte, wie dies bei der Braun- und Steinkohle der Fall war[1]. Etwa ein Drittel der durch Druckoxydation gewonnenen Lösung wurde zur Trockne verdampft und der braune, harte, hygroskopische Rückstand mit 20 ccm Wasser einer 3stündigen Druckerhitzung bei 400° unterworfen. Die Gase wurde bei 100° abgeblasen, wobei wir 1250 ccm (62% CO_2) durch flüssige Luft kondensierbare und 470 ccm (4,8% CO_2[2]) nicht kondensierbare Gase erhielten. Beide Anteile, der erstere jedoch erst nach Absorption der Kohlensäure, brannten mit blauer Flamme. Der kondensierte Anteil hinterließ beim Verdampfen in einer Kältemischung einen festen weißen Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wurde, angenehm terpenartig roch, bei Handwärme siedete und einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan grün färbte, also mit größter Wahrscheinlichkeit als Furan angesprochen werden kann.

Das feste Reaktionsprodukt war ziemlich hell und roch schwach teerartig. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein halbfest werdendes, basisch riechendes Öl (0,2 ccm) über. Wir filtrierten den Rückstand der Wasserdampfdestillation von dem teerigen, dunklen, ungelösten Anteil ab, säuerten mit Schwefelsäure an und destillierten die flüchtigen Säuren ab, wobei zunachst ein Destillat überging, das eine ölige Suspension enthielt. Die auf die fruher beschriebene Art gewonnenen flüchtigen Säuren (0,062 Äquivalente) waren flüssig und rochen stechend nach niederen Fettsauren. Beim Abdunsten im Vakuum über Kalilauge hinterließen sie einen weißen Rückstand (0,6 g) vom Schmelzpunkt 115°, der im Vakuum bei 100° in Blättchen und als fest haftender Überzug sublimierte und dann bei 119° schmolz. Die Analyse ergab auf Benzoesäure stimmende Zahlen.

5,031 mg Sbst.:	12,660 mg CO_2,	2,225 mg H_2O.	
$C_7H_6O_2$ (122,08).	Ber. C 68,83,		H 4,95,
	Gef. „ 68,65,		„ 4,95.

Titration. 13,545 mg Sbst.: 5,73 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 0,76 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 4,97 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. für Benzoesaure: Ber. 122,08, gef. 122,64.

Aus dem heiß filtrierten Rückstand der Wasserdampfdestillation schied sich beim Erkalten ein weißer Körper (1,8 g) ab. Wir sub-

[1]) Siehe S 319

[2]) Die Gase durchströmten das Kühlgefäß etwas zu schnell, so daß nicht alles Kohlendioxyd zurückgehalten wurde.

limierten ihn bei 200°, wobei sich ein weißes, staubförmiges Sublimat niederschlug. Mit Kalk gemischt und erhitzt gab er die Furanreaktion nur ganz schwach, so daß offenbar darin Furankarbonsäuren nur einen geringen Teil ausmachten. Bei der Erhitzung trat Geruch nach Diphenyl auf. Da die Substanz beim Digerieren mit Bariumacetatlösung leicht in Lösung ging, ein Teil jedoch ungelöst zurückblieb, bestand sie in der Hauptmenge offenbar aus einem Gemisch von Iso- und Terephtalsäure. Die Analyse stimmte auch annähernd auf eine Benzoldikarbonsaure.

4,718 mg Sbst.: 10,115 mg CO_2, 1,525 mg H_2O.

$C_8H_4O_4$ (166,08). Ber. C 57,82, H 3,64,

Gef. „ 58,49, „ 3,62.

Titration. 6,022 mg Sbst.: 4,35 ccm $^n/_{45}$ NaOH, 1,15 ccm $^n/_{45}$ HCl; also verbraucht 3,20 ccm $^n/_{45}$ NaOH.

Äqu.-Gew. fur Benzoldikarbonsäure: Ber. 83,04, gef. 84,68.

Zur Reinigung veresterten wir den sublimierten Körper durch einstündiges Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure. Nach Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit Äther, Ausschütteln der Lösung mit Soda und schließlich Reinigung des Esters durch Kochen mit Tierkohle in verdünnter alkoholischer Lösung schied sich derselbe in glänzend weißen Nadeln ab. Er schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren unscharf gegen 54° und wurde zur weiteren Reinigung bei 230° und 20 mm Druck in einem /\/ förmigen Rohr sublimiert, um das infolge des niedrigen Schmelzpunktes bei geringer Überhitzung zurückfließende Sublimat aufzufangen. Auf diese Weise erhielten wir ihn in schönen, langen, seidigen Nadeln. Aus der Schmelzpunktbestimmung des umsublimierten Produktes ging hervor, daß dasselbe ein Gemisch war. Bei 58° begann die Substanz zu sintern, bei 80° schmolz die Hauptmenge, doch war erst bei 152° alles geschmolzen.

4,996 mg Sbst.: 11,305 mg CO_2, 2,255 mg H_2O. — 4,702 mg Sbst.: 10,680 mg CO_2, 2,185 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194,13). Ber. C 61,84, H 5,19,

Gef. „ 61,73, 61,97, „ 5,05, 5,20.

Die Analyse stimmte gut auf Benzoldikarbonsauremethylester und es ist anzunehmen, daß ein Gemisch von Isophtalsäureester (Schmp. 68°, und Terephtalsaureester (Schmp. 141°) vorlag. Die letzten bei der Sublimation übergehenden Anteile schmolzen bei 65 — 66° und gaben ebenfalls eine auf Benzoldikarbonsauremethylester gut stimmende Analyse.

4,093 mg Sbst.: 9,250 mg CO_2, 1,856 mg H_2O. — 3,264 mg Sbst.: 7,370 mg CO_2, 1,561 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194,13). Ber. C 61,84, H 5,19,
Gef. „ 61,65, 61,60; „ 5,07, 5,35.

Dieser Anteil war dem Schmelzpunkt nach ziemlich reiner Isophtalsäuremethylester, der sich infolge der größeren Flüchtigkeit des Terephtalsäuremethylesters in den Rückständen angereichert hatte.

Schluß.

Die durch Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker gewonnenen Huminsäuren nehmen, nach ihrem Verhalten bei der Druckoxydation und Druckerhitzung zu urteilen, eine Zwitterstellung zwischen der Cellulose und den Kohlen ein. Einmal liefern sie nämlich, wie man nach dem Auftreten von Furan bei der Druckerhitzung schließen muß, gleich der Cellulose Furankarbonsäuren, ferner aber auch wie die Kohlen Benzolkarbonsäuren. Dieser Befund führt zu der Annahme, daß bei der Bildung von Huminsäuren aus Zucker die Einwirkung der Salzsäure zur Kondensation der keton- bezw. aldehydartigen Gruppen zu aromatischen Verbindungen Anlaß gibt, ähnlich etwa, wie sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure Mesitylen aus Aceton bilden kann[1]).

Mülheim-Ruhr, Januar 1921.

[1]) Vergl. auch S. 208.

25. Über den chemischen Abbau von Braunkohle durch Druckoxydation.

Von

Franz Fischer, Hans Schrader und **Wilhelm Treibs.**

Die Reihe der Arbeiten über den weitgehenden Abbau der Kohlen und Pflanzenstoffe, zu denen auch die vorstehenden über den Abbau der Cellulose, des Lignins und der Huminstoffe aus Rohrzucker gehören, haben wir seinerzeit mit dieser Arbeit über die Braunkohle begonnen. Der erste Teil derselben zeigt die Schwierigkeiten, die sich der Zerlegung der dunkelrotbraunen Lösungen entgegenstellten, die wir nach 12—14stündiger Druckoxydation der Braunkohlen erhalten hatten. Nur Benzoesäure, Phtalsaure und Mellithsäure konnten außer Ameisensäure, Essigsaure und Oxalsäure als einheitliche Verbindungen nachgewiesen werden. Ferner fiel uns das charakteristische, in heißem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Kalksalz auf, aus dem wir später Benzolpentakarbonsäure erhielten.

Erst als wir die Druckoxydation weit langer fortsetzten und dadurch die hochmolekularen Säuren zum Verschwinden brachten, war eine erfolgreiche Trennungsarbeit möglich, wie sie Teil II beschreibt

Die Ergebnisse der Arbeit sind im großen Zusammenhang mit den übrigen Abbauversuchen auf S. 200 u. f. besprochen worden. Das dort Gesagte ist auch fur die vorliegende Arbeit als Vorwort zu betrachten. Ferner kommen wir auf diese Zusammenhange am Schlusse dieser Arbeit (S. 265) zurück

I. Schwach abgebaute Braunkohle.

Wir verwandten rheinische Braunkohle (Unionbriketts) vom Wassergehalt 16,3 %, vom Aschegehalt 4,6 % und folgender Zusammensetzung, bezogen auf die bei 105° getrocknete Substanz 62,5 % C und 4,7 % H. Es wurden viermal je 500 g mit je 2 l $2\frac{1}{2}$ n. Sodalösung so lange im Blasautoklaven mit innerer Kolbenpumpe[1]) oxydiert, bis sie fast vollstandig in Losung gegangen waren, was bei 200° und 400 l Luftdurchgang in der Stunde nach 12 bis 14 Stunden der Fall war.

---

[1]) Abh Kohle 4, 23 (1919), Modell 4 b

Gesamtmenge Kohlendioxyd und Säuren.

Aus den Kurven der Kohlensäurebestimmungen der abströmenden Gase des Autoklaven, wofür sich ein Beispiel auf S. 245 befindet, haben wir nach folgender bekannten graphischen Methode den Gesamtkohlensäuregehalt ermittelt. Wir schnitten die von der Abszisse, Ordinate und Kurve begrenzte Fläche aus und wogen sie auf der analytischen Wage. Sodann ermittelten wir das mittlere Gewicht eines Quadratzentimeters des verwendeten Millimeterpapiers durch Wagung eines größeren Rechteckes und Teilung des Gewichtes durch die Anzahl der darin enthaltenen Quadratcentimeter. Durch einfache Rechnung ergibt sich dann aus dem Gewicht des Kurvenflachenstückes der Flächeninhalt desselben und daraus die gesamte Kohlensauremenge unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Division der gesamten Quadratcentimeter durch die auf der Abszisse als Stundenmaß aufgetragene Anzahl Centimeter den mittleren Kohlensäuregehalt in Centimeter und je nach gewähltem Maßstabe auch in Prozenten angibt. Die Gesamtkohlensäuremenge ergibt sich ohne weiteres aus dem mittleren Prozentgehalt Kohlensäure und der gesamten Menge der durchgegangenen Luft.

Um nun die Kohlensäure zu ermitteln, die nur durch Oxydation der Kohle entstanden war, mußte von der Gesamtkohlensäure die aus der Soda durch die entstehenden Säuren entwickelte Kohlensäure abgezogen werden. Die Berechnung zeigt folgende Tafel:

Tafel 1.

Nummer des Versuchs	Entwickelte Gesamtkohlensäure		Kohlensaure aus Soda [1]	Kohlensäure aus Kohle	Kohlenstoff, aus der Kohle als CO_2 entwichen [2]
	l	Mole (a)	Mole (b)	Mole (a – b)	g
1	329,4	14,7	1,4	13,3	160
2	318,0	14,2	1,5	12,7	152
3	283,5	12,7	1,6	11,1	133
4	337,5	15,1	1,6	13,5	162
					607

[1] Diese Menge ist aus der Soda durch die entstandenen Säuren verdrängt worden. Sie wurde bestimmt durch Ermittelung der noch in der Lösung vorhandenen Kohlensäure, die der Menge unzersetzter Soda entspricht. Über die Ausführung der Bestimmung vergl. Abh. Kohle 4, 320 (1919).

[2] 1 Mol CO_2 = 12 g C

In 2 kg Rohbraunkohle sind 1674 g Trockensubstanz und 1047 g Reinkohlenstoff enthalten. Nach der Druckoxydation mußten also in der Lösung noch 1047 — 607 = 440 g, also 42,0 % des angewandten Reinkohlenstoffes in Form von Oxydationsprodukten vorhanden sein. Die Kohlensaurezahl[1]) betrug bei den einzelnen Anteilen nach der Oxydation 10,2, 8,3, 6,8 und 7,6, was einem Prozentgehalte von 54,5, 61,0, 66,0 und 63,5 an entstandenen Säuren, bezogen auf die angewandte Sodamenge, oder 2,72, 3,05, 3,30 und 3,18 Aquivalenten entspricht. Bei der Oxydation von 2 kg Braunkohle sind also insgesamt 12,2 Äquivalente Sauren entstanden, die 440 g Kohlenstoff enthalten. Im Mittel wäre also die Anzahl der C-Atome im Molekül, die auf 1 Äquivalent käme, 3, das würde bei Benzolkarbonsäuren den Trikarbonsäuren entsprechen. Wie aus den Angaben auf S. 245 hervorgeht, können diese Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, sondern stellen nur einen Anhalt dar, da die halbstundig erfolgte Messung der entweichenden Kohlensäure nur einen rohen Mittelwert liefert.

Aufarbeitung der Lösungen.

Die Lösungen wurden vom Ungelösten abgesaugt, letzteres dreimal ausgekocht und die Waschwässer mit der Hauptlösung vereinigt. Der Rückstand wurde bei 105° getrocknet und bildete zerrieben ein dunkelrotbraunes, zartes Pulver, das bei den einzelnen Anteilen 26, 46, 37 und 40 g betrug. Dasselbe bestand nicht, wie es den Anschein hatte, aus rein anorganischen Verbindungen, sondern enthielt noch erhebliche Mengen organischer Substanz Der mittlere Aschegehalt der vereinigten Rückstände war 68,4 %. Wie wir S. 249 beschrieben haben, werden bei lange fortgesetzter Druckoxydation die Kohlenstoffverbindungen restlos in lösliche Stoffe übergeführt, und es bleibt nur die Mineralsubstanz zurück

Wasserdampfflüchtige Säuren.

Die dunkelrotbraunen, auch in dünnen Schichten undurchsichtigen Filtrate schaumten stark und ergaben ausgeathert Spuren eines Öles. Zur Gewinnung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden sie mit überschüssiger $7^1/_2$ n. Schwefelsaure angesauert und im Dampfstrom destilliert. Die ersten übergehenden Anteile waren durch Öltröpfchen getrubt. Von dem gesamten Destillate jedes Anteils wurde eine Durchschnittsprobe titriert

[1]) Abh Kohle 4, 320 (1919)

Tafel 2

Ergebnis der Wasserdampfdestillation.

Versuch Nr.	Menge des Destillates ccm	Durchschnittsprobe 25 ccm verbrauchen $\frac{n}{10}$ Natronlauge ccm	Berechnete Säuremenge Äquivalente
1	3000	53,2	0,638
2	3750	62,2	0,933
3	3080	79,5	0,979
4	3300	68,0	0,898
			3,448

Die vereinigten Destillate wurden mit der berechneten Menge Natronlauge neutralisiert und rochen dann schwach harzig. Sie wurden auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sie stark schäumten. Die sich zuerst ausscheidenden, in Schaum eingehüllten Kristalle wurden mit einem kleinen Siebe abgehoben. Über ihre Eigenschaften wird näheres weiter unten berichtet. In der Lösung (1015 ccm) wurde die **Ameisensäure** bestimmt, indem man 3 ccm mit einer Quecksilberchloridlösung erhitzte[1]). Es wurden 1,4870 g Quecksilberchlorür entsprechend 0,1451 g Ameisensäure ausgefällt. Insgesamt waren also 49,09 g = 1,07 Mol vorhanden.

Ferner wurde der Gehalt an **Essigsäure** und ihren nächst höheren Homologen bestimmt. 200 ccm der Lösung der Natriumsalze, die einem Gehalte von 9,67 g Ameisensäure entsprachen, s zur Bläuung von Congopapier mit Schwefelsäure an- und zur Zerstörung der Ameisensäure zunächst mit einem chusse von Quecksilberoxyd geschüttelt und am Rückfluß-kuuer erhitzt. Da sich hierbei jedoch neben metallischem Quecksilber auch unlösliche Quecksilbersalze ausschieden, die durch Schwefelsäure nur langsam und unvollständig zersetzt wurden, so wurden weitere 200 ccm auf dieselbe Art mit der berechneten Menge behandelt und nach Zerstörung der Ameisensäure die noch vorhandenen Säuren mit Wasserdampf abgeblasen. Vom Wasserdampfdestillat wurde der zwanzigste Teil mit überschüssigem frischgefällten Silberkarbonat gekocht und von den beim Eindampfen **zunächst** ausgeschiedenen reinen Silbersalzen eine Probe verascht.

[1]) Franzen und Greve, J. pr. [2] **80**, 368 u. 386 (1909).

0,3050 g Silbersalz ergaben 0,1986 g Silber = 65,12%. Silberacetat soll 64,64%, propionsaures Silber 59,63% Silber enthalten.

Da in Gemischen von fettsauren Salzen die Salze der höchstmolekularen Säuren in den ersten Anteilen auskristallisieren, bewies dieses Analysenergebnis, daß die nächst höheren Homologen der Essigsäure nur im geringeren Maße vorhanden sind. Die beim Eindampfen zur Trockne sich zuletzt ausscheidenden Teile waren geschwärzt. Eine gut gemischte Probe der gesamten Silbersalze wurde verascht.

0,4376 g Silbersalz ergaben 0,2890 g Silber, das sind 66,04%.

Dieser hohe Silbergehalt muß durch noch vorhandene Ameisensäure bewirkt sein, auf die auch die Schwärzung der zuletzt abgeschiedenen Anteile hindeutet. Das Säuregemisch bestand jedenfalls in der durchaus überwiegenden Menge aus Essigsäure.

Beim Einengen der Lösung der Natriumsalze der flüchtigen Säuren schieden sich, wie erwähnt, zuerst kleine Kristallbüschel (4,5 g) ab. Sie wurden aus heißem Wasser umkristallisiert und kamen dann faserig heraus. Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren erfolgte die Abscheidung trotz starken Einengens nicht mehr. Die reinen Salze sind also anscheinend sehr leicht löslich, während sie aus den Gemischen mit Salzen niederer Fettsäuren durch letztere ausgesalzen werden. Ihre Lösung zeigte die den Salzlösungen höherer Fettsäuren eigene Schaumkraft und schied in konzentrierte Kochsalzlösung getropft weiße Flocken ab, die sich beim Erkalten zu einer harten, schwach talgartig riechenden Seife zusammenballten. Offenbar liegt hier das Oxydationsprodukt des in der rheinischen Braunkohle in geringer Menge enthaltenen Bitumens vor. Wie Fischer und Schneider[1]) zeigten, laßt sich Paraffin durch Druckoxydation in Gegenwart von Soda leicht in Seifen uberführen.

Zusammenfassung. Von den in Form von Oxydationsprodukten vorhandenen 440 g C sind als Ameisensaure 1,07 Mol und als Essigsäure 2,38 Mol vorhanden, die 12,84 g + 57,12 g = 69,96 g C = 15,9% des gesamten C enthalten. In Aquivalenten ausgedrückt sind in insgesamt 12,2 Aquivalenten vorhandener Säuren 3,45 Aquivalente = 28,2% als wasserdampfflüchtige Säuren enthalten. Die Hauptmenge dieser Sauren besteht aus Ameisensaure und Essigsaure. Höhere Säuren sind nur in geringer Menge gebildet worden.

[1]) Abh. Kohle 4, 48 (1919)

Mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren.

1. Wasserunlösliche Säuren: Der Rückstand der Wasserdampfdestillation war eine dunkle Flüssigkeit, auf der sich ein dunkelbraunes, wasserunlösliches Säuregemisch abgeschieden hatte, das beim Filtrieren als teigige Masse auf dem Filter verblieb und mit heißem Wasser gründlich durchgeknetet wurde. Beim Erkalten wurde es spröde und ließ sich pulvern; insgesamt waren 23 g erhalten worden. Beim Erhitzen im Vakuum gab es kein Sublimat, sondern ölige, nach zersetzten, hohen Fettsäuren riechende Produkte. In Laugen war es löslich; die Lösung zeigte starke Schaumkraft. Es wurde gepulvert und der Reihe nach mit verschiedenen Lösungsmitteln im Soxhlet erschöpfend extrahiert.

Petroläther: Die intensiv gelbe Lösung enthielt 2,3 g einer gelben, halbfesten Masse, die in Soda löslich war und dann große Schaumkraft zeigte. Es dürfte sich um höhere Fettsäuren handeln, für die das im vorigen Abschnitt über das seifenartige Natriumsalz Gesagte gilt.

Benzol: Die rotbraune Lösung hinterließ 3,3 g eines klaren, rotbraunen, zähen Rückstandes.

Chloroform: Die rotbraune Lösung hinterließ einen undurchsichtigen, lackartigen rotbraunen, festen Rückstand; 6,4 g.

Alkohol: Die tiefbraune Lösung hinterließ 3,8 g eines dunkelbraunen Rückstandes.

Der nun noch ungelöste braune Anteil, 5,9 g, war in Sodalösung mit tiefdunkelbrauner Farbe vollständig löslich und wurde durch Säuren daraus wieder ziemlich vollständig ausgefallt; er bestand offenbar aus sehr hochmolekularen humussäureähnlichen Substanzen.

Die Tatsache, daß die einzelnen Lösungsmittel stets nur Bruchteile des Ganzen aufnehmen, zeigt, daß ein mannigfaltiges Gemisch von Säuren vorlag, welche die Übergangsstufen darstellen, die verschiedene Bestandteile der Kohle bei der Oxydation auf dem Wege zu niederen Säuren durchlaufen.

2. Wasserlösliche Sauren: Zunächst wurden einige Vorversuche unternommen. Einem Teil (etwa $^1/_{20}$) der Lösung der nichtflüchtigen, wasserlöslichen Säuren wurden durch zehnmaliges Ausschütteln mit Äther die atherlöslichen Säuren möglichst entzogen und 260 ccm ätherische Lösung erhalten. In 10 ccm dieser Lösung wurde durch Ausschütteln mit 10 ccm $2^1/_2$ n. Sodalösung, Ansäuern des Auszugs mit 25 ccm n. Schwefelsäure und Zurück-

titrieren der überschüssigen Säure der Gesamtgehalt an organischen Säuren zu 7,07 ccm n. gefunden. Als nun versucht wurde, die gesamte ätherische Lösung mit der berechneten Menge Soda in 7 Anteilen stufenweise auszuschütteln, um womöglich infolge der verschiedenen Starke der Säuren eine Trennung zu bewirken, zeigte sich, daß bereits beim vierten Male alle Säuren vollständig ausgezogen waren. Es mußten sich also saure Salze gebildet haben, was durch den späteren Befund erklärt wurde, daß die Säuren größtenteils Benzolkarbonsäuren sind, die stark zur Bildung saurer Salze neigen. Die beabsichtigte Trennung der Säuren wurde durch das Verfahren daher nicht erzielt.

Ein weiterer Teil der Lösung der Säuren wurde zur Trockne abgedampft und mit überhitztem Wasserdampf destilliert, um womöglich auf diesem Wege eine Abtrennung einzelner leichter flüchtiger Säuren zu bewirken. Es zeigte sich jedoch, daß beim Erhitzen über 170—180° starkes Aufschaumen und Zersetzung erfolgte. Das Destillat ergab eingeengt schöne, spießige Kristalle, die durch das charakteristische Calciumsalz und die Fähigkeit, angesäuerte, warme Kaliumpermanganatlösung zu entfarben, als Oxalsäure erkannt wurden.

Schließlich wurden noch 0,45 g der ausgeätherten freien Sauren im Vakuum sublimiert. Die Sublimation begann bei 130°; die ersten Sublimate waren weiß, feinkristallinisch, entfarbten angesäuerte Kaliumpermanganatlösung und gaben ein schwerlösliches Calciumsalz, bestanden also aus Oxalsäure. Bei höherer Temperatur wurde die Masse zähflüssig, bei 160° trat Wasserabspaltung ein. Von 180° an sublimierten die langen Prismen des Phtalsäureanhydrids. Der Versuch wurde bei 215° abgebrochen. Es waren nur 0,06 g sublimiert, während ein zersetzt aussehender, dunkler Rückstand von 0,38 g hinterblieb. Eine Trennung durch Sublimation hatte also ebenfalls keine Aussicht auf Erfolg.

Die endgültige Zerlegung des Sauregemisches wurde aber mittels der Blei- und Kalksalze auf folgende Weise erreicht. 500 ccm der angesauerten Losung wurden zur Entfernung der Schwefelsaure solange heiß mit bei 70° gesattigtem Barytwasser (etwa 2 n.) versetzt, bis eine filtrierte Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Schwefelsaurereaktion mit Bariumchlorid mehr ergab Das ausgeschiedene Bariumsulfat war gelbbraun und teigig, ließ sich nur sehr langsam absaugen und verlor diese Eigenschaften auch

nach zweimaligem Auswaschen mit heißem Wasser nicht. Getrocknet und erhitzt entwickelte es unter ziemlich starker Verkohlung reichliche Mengen empyreumatischer Dämpfe. Es wurde noch zweimal mit verdünnter heißer Salzsäure ausgezogen. In dem Niederschlag waren neben Eisenoxyd noch hochmolekulare organische Substanzen vorhanden, die sich durch Auskochen kaum entfernen ließen. Alle Auszüge wurden zur Trockne gedampft und die Rückstände derselben mit der Hauptlösung vereinigt. Letztere wurde kochend mit 2 n. Bleiacetatlösung versetzt. Die ausgefallenen gelbbraunen Bleisalze wurden dreimal mit viel heißem Wasser ausgekocht, dann in 500 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgesaugte Bleisulfid wurde nochmals in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff nachbehandelt. Aus den braungelben Lösungen der freien Säuren wurde der Schwefelwasserstoff durch Kochen im Kohlensaurestrom verjagt. Der Eindampfrückstand der wässrigen Lösung war eine gelbe, amorphe, zähe Masse von saurem, stark zusammenziehenden Geschmack. In Äther waren die Säuren ganz, in Alkohol teilweise, in Wasser außerordentlich leicht löslich, doch konnten durch keines dieser Lösungsmittel kristallisierte Produkte gewonnen werden.

Die Gewinnung einer bestimmten Gruppe von Sauren gelang mittels der Kalksalze, da sich gezeigt hatte, daß die wässrige Lösung der freien Säuren beim Erhitzen in Gegenwart von Calciumacetat einen Niederschlag ausschied, der sich beim Erkalten wieder löste. Daraufhin wurde die aus den Bleisalzen erhaltene Gesamtlösung der Säuren bis zur Neutralisation mit Kalkmilch versetzt, wobei gelbbraune Salze ausfielen. Die von letzteren abfiltrierte Lösung ließ beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von flockigem Calciumsalz ausfallen, der sich beim Abkühlen wieder löste. Dieses Kalksalz wurde dem Kalkniederschlage dadurch entzogen, daß man letzteren mit der kalten Lösung auszog, von der Flüssigkeit absaugte und dann aus der Lösung durch Erhitzen und Absaugen des Ausgefallenen das Kalksalz gewann. Durch Wiederholung dieses Vorganges bis zur Erschöpfung wurden einige Gramm dieses Kalksalzes erhalten, das in der Hitze hart, in der Kälte dagegen teigig war, nach längerem Trocknen auch in der Kälte hart wurde. Wir versetzten nun Kalkniederschlag und Lösung mit Essigsäure im Überschuß und gewannen dann mittels des soeben beschriebenen Kreisverfahrens bedeutend größere Mengen eines in der Hitze

unlöslichen Kalksalzes. Dieses unterschied sich von dem aus neutraler Lösung erhaltenen dadurch, daß es heller und auch in der Kälte fest war. Der Rückstand (5 g) bestand in der Hauptsache aus Calciumoxalat. Die zur stets wiederholten Abscheidung verwandte essigsaure, schwach schäumende Lösung hinterließ beim Eindampfen eine große Menge braungelber Gallerte, die erst nach mehreren Wochen fest wurde. Aus diesem Kalksalz wurden durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Aufnehmen mit Äther die freien Säuren gewonnen, die jedoch trotz wiederholtem Kochen mit Tierkohle in wässriger Lösung ziemlich dunkel blieben und nicht kristallisiert erhalten werden konnten. Auf ihre weitere Untersuchung wurde zunächst verzichtet. Ihre Menge machte über die Hälfte der Kalksalze aus.

Die Fähigkeit, in der Hitze unlösliche Kalksalze zu bilden, ist so charakteristisch, daß sie mit Rücksicht auf die Darstellungsweise und die später aufgefundene Widerstandsfähigkeit der Säuren gegen konzentrierte, heiße Salpeter- und Schwefelsäure nur auf zwei Benzolkarbonsäuren gedeutet werden kann. Es sind dies die Pentakarbonsäure, von der Freund und Fleischer[1]) zeigten, daß sie ein in der Hitze unlösliches Kalksalz bildet und die Mellophansäure, von der Jacobsen[2]) angibt, daß sie ein Kalksalz bildet, das bei Gegenwart von Essigsäure in der Kälte leicht löslich ist, sich aber in der Hitze flockig ausscheidet. Das zuerst aus neutraler Lösung erhaltene Salz schien daher mehr auf das Kalksalz der Pentakarbonsäure, das aus essigsaurer Lösung dargestellte dagegen mehr auf das Kalksalz der Mellophansäure hinzudeuten. Doch konnten aus beiden Salzen keine kristallisierenden Säuren erhalten werden, wie ja auch die Pentakarbonsäure und Mellophansäure außerordentlich schwer aus Gemischen isoliert und kristallisiert erhalten werden können[3]). In unserem Falle mußten noch besonders die hochmolekularen, gelbbraun färbenden Produkte, die auch durch die Behandlung über die Bleisalze nicht ganz entfernt werden können, die Trennung und Reinigung erschweren. Bei der Aufarbeitung der Lösungen stark abgebauter Braunkohlen werden wir jedoch auf diese Säuren zurückkommen und über die Identifizierung der Benzolpentakarbonsäure berichten.

[1]) A. **414**, 9 (1918).

[2]) B. **17**, 2518 (1884).

[3]) Die vorzügliche und später wiederholt angewandte Reinigungsmethode über den Ester (S. 258 u.) kannten wir damals noch nicht.

Aus dem gelben Filtrat des Bleiniederschlages wurde durch Zusatz von Ammoniak ein gelblicher Niederschlag erhalten, und eine weitere Fällung trat ein, als zu der ammoniakalischen Lösung noch Bleiacetatlösung hinzugefügt wurde. Doch waren diese Niederschläge im Verhältnis zum ersten Bleiniederschlag sehr gering, und die daraus nach obigem Verfahren hergestellten freien Säuren bildeten feste, zähe Massen (12 g), die nicht kristallisiert erhalten werden konnten und sich beim Erhitzen zersetzten. Dabei fand geringe Sublimation langer Kristalle und kleiner Nadelbüschel statt. Die ersteren Kristalle schmolzen unscharf bei 118° und bestanden wahrscheinlich aus Benzoesäure, die, wie wir im Folgenden (S. 255) zeigen, bei der Druckoxydation der Braunkohle mit Sicherheit nachgewiesen wurde und bei der Druckoxydation der Steinkohle in recht reichlicher Menge auftrat.

Aus der Lösung der freien Säuren, wie sie aus den Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff erhalten wurden, ließ sich leicht Mellithsäure gewinnen. Versetzte man nämlich die Lösung mit konzentriertem Ammoniak, so schieden sich gut ausgebildete Nadeln und Prismen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Ammoniak die charakteristische Form des mellithsauren Ammoniums zeigten. In denselben wiesen wir Mellithsaure durch die bekannte Euchronreaktion nach. Die Reaktion wurde so ausgeführt, das wir das mellithsaure Ammonium solange auf 160° erhitzten, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, sodann das Reaktionsprodukt mit Wasser aufnahmen, vom unlöslichen Paramid abfiltrierten und in das Filtrat Zink eintauchten. Letzteres bedeckte sich mit tiefblauem Euchron, das in Alkalien mit blauer Farbe löslich war; die blaue Lösung wurde durch Schütteln mit Luft entfärbt[1]). Aus 2 kg Rohbraunkohle konnten 19 g lufttrockenes mellithsaures Ammonium erhalten werden. Diese Tatsache gibt möglicherweise eine Erklärung für die Entstehung des Honigsteines in der Natur, nämlich durch Autoxydation von Braunkohle, an die Hand.

Um festzustellen, wieviel Kohlenstoff der ursprünglichen Kohle in Form von wasserlöslichen, nicht flüchtigen Säuren vorlag, wurden 10 ccm der ursprünglichen Lösung derselben, wie oben beschrieben, von Schwefelsäure befreit und die Bleisalze durch Zusatz von Bleiacetat und Ammoniak möglichst vollstandig ausgefällt. Sie wurden recht gut ausgewaschen, getrocknet (17,2 g)

[1]) Wöhler, A. 37, 273 (1841).

und der darin enthaltene Kohlenstoff mittels Elementaranalyse bestimmt. Es wurden 12,8% C gefunden.

Da aus 1080 ccm Gesamtlösung 1858 g Bleisalze erhalten werden, entsprechen diese einer Menge von 238 g Kohlenstoff. Nach der früher ausgeführten Berechnung müßten noch abzüglich der flüchtigen Säuren 8,7 Äquivalente mit einem Kohlenstoffgehalte von 370 g vorhanden sein. Einschließlich der unlöslichen Säuren, die etwa 15 g Kohlenstoff entsprechen, betrug der Kohlenstoffgehalt der nicht flüchtigen Säuren aber nur etwa 253 g. Der Fehlbetrag erklärt sich zum geringeren Teile aus den hochmolekularen Säuren, die, wie bereits beschrieben wurde, aus dem Bariumsulfat durch Auswaschen nicht entfernt werden konnten, und außerdem aus dem Vorhandensein geringer Mengen wasserlöslicher Bleisalze. In der Hauptsache jedoch beruht er wohl, wie bereits eingangs erwähnt, auf der ungenauen Bestimmung der entwichenen Kohlensäure. Die Analysen der abziehenden Gase erfolgten halbstündlich und die durch Auftragen des Kohlensäuregehaltes in Prozenten erhaltene Kurve verlief, wie die Beispiele auf nebenstehender Tafel zeigen, gewöhnlich in starken Zickzacklinien.

